# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

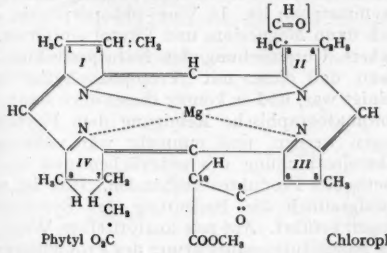
28. Jahrgang | 28. Juni 1940 | Heft 26


## Fortschritte der Chlorophyllchemie.


Von HANS FISCHER, München.

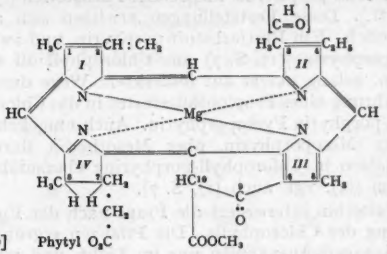

Chlorophyll vermittelt die Synthese der Kohlehydrate in den Pflanzen aus der Kohlensäure der Luft und ist demgemäß für das Leben auf der Erde von grundlegender Bedeutung. Der Prozeß der Assimilation tritt nur im Licht ein, und es ist umstritten, ob hierbei das Chlorophyll als Sensibilisator dient oder ob es chemisch aktiv eingreift [(1), S. 360ff., S. 1ff.]. Für die Beurteilung dieser Fragen ist die Kenntnis der Konstitution des Chlorophylls von Bedeutung, und hiervon soll in folgendem die Rede sein.

Chlorophyll ist nicht einheitlich. Nach dem TSWETTschen chromatographischen Verfahren gelingt es leicht, die Trennung von Chlorophyll *a* und *b* herbeizuführen. Die Konstitution der beiden Chlorophylle wird durch eines der beiden Formelpaare wiedergegeben:



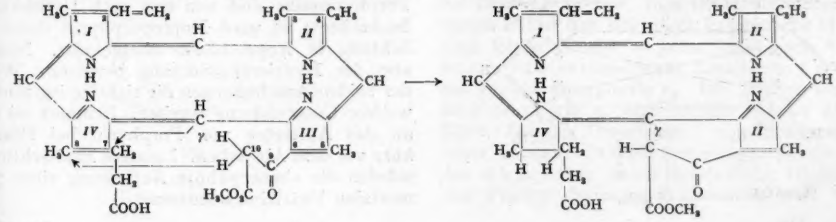
*I.* Phytyl $O_2C$ $COOCH_3$

Chlorophyll *a* [*b*]



Phytyl $O_2C$ $COOCH_3$ *II.*

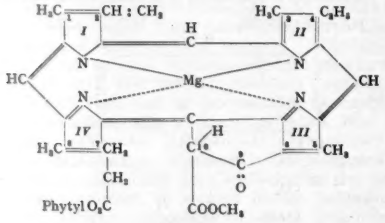
Wie man sieht, enthalten beide Chlorophylle einen hydrierten Porphinring. Die Reihenfolge der Substituenten stimmt prinzipiell mit der des Hämins (2), der Pyrrolkomponente des Blutfarbstoffs, überein. Im Kern *I* ist eine Vinylgruppe, im Kern *III* befindet sich ein carbmethoxylierter, isocyclischer Ring mit Ketogruppe. Im Kern *IV* befinden sich zwei dem Porphinring gegenüber überzählige Wasserstoffatome, die die optische Aktivität der Chlorophylle bedingen. Der Propionsäurerest in 7 ist mit Phytol verestert. Chlorophyll *b* ist *a* völlig analog gebaut, nur daß in 3-Stellung statt der Methylgruppe bei *b* ein Formylrest steht. Auf den Formylrest ist die Abweichung des spektroskopischen Befundes von *b* gegenüber *a* zurückzuführen. Das Spektrum von *b* ist *a* gegenüber zusammengedrängt und besitzt einen Streifen weniger als Chlorophyll *a*. So ergänzen sich die Absorptionsspektren der beiden Chlorophylle, so daß auf diese Weise eine maximale Ausnützung des Sonnenlichtes bei den Landpflanzen verständlich ist. Chlorophyll *a* und *b* sind also Magnesiumkomplexsalze von Diestern mit Methylalkohol und Phytol, wie schon R. WILLSTÄTTER gefunden hat, der auch zuerst die analytische Zusammensetzung der beiden Chlorophylle richtig angegeben hat (3). Methylalkohol und Phytol sind die Alkohol-Paarlinge. Von den obigen Formelpaaren erscheint die Formel *I* als die wahrscheinlichere, weil in ihr im isocyclischen Ring keine Doppelbindung enthalten ist, während bei der zweiten Modifikation sich eine Doppelbindung in diesem Ring befindet, wodurch nicht unerhebliche Spannungen im Molekül hervorgerufen werden. Die Formel *II* hätte den Vorteil, daß durch sie — ohne eine Isomerisation anzunehmen — auch Bacteriochlorophyll (vgl. S. 404) abgeleitet werden könnte. Vielleicht besteht auch bei diesen Farbstoffen Mesomerie. Die Formeln der Chlorophylle scheinen auf den ersten Blick hin weitgehend verschieden zu sein vom Hämin, auch wenn man von der Verschiedenheit der komplexen Metalle absieht. Die chemische Untersuchung der metallfreien Grundkörper, also des Phäophorbids *a* und des Protoporphyrins, ergibt jedoch relativ nahe Beziehungen. Man braucht nur im Monomethylester des Protoporphyrins eine Oxydation des Propionsäurerestes in 6 in $\beta$-Stellung (9) und Versetzung der beiden Wasserstoffatome an die Vinylgruppe in 4, die zum Äthylrest wird, anzunehmen, wodurch eine Ketonsäure folgender Formulierung entsteht:



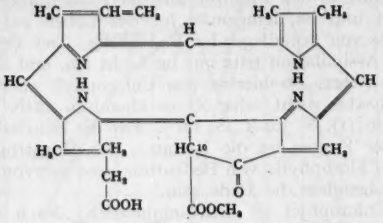
Nimmt man dann weiter dehydrierende Vereinigung dieser Ketopropionsäure zur γ-Methinbrücke des Porphinsystems unter Verschiebung der beiden mit Pfeil versehenen Wasserstoffatome an die Doppelbindung nach 7, 8 an, so hat man das Grundgerüst des Chlorophylls *a* vor sich, das also lediglich um ein Sauerstoffatom reicher ist als Protoporphyrin und als Phäophorbid *a* bezeichnet wird, das auch aus Chlorophyll *a* leicht in kristallisiertem Zustand erhältlich ist. Letzten Endes kann also Phäophorbid *a* formal als Oxyd des Protoporphyrinmonomethylesters aufgefaßt werden. Um dann Chlorophyll zu bilden, muß noch Magnesium komplex eingeführt und der Propionsäurerest mit Phytol verestert werden, Reaktionen, die auf chemischem Wege durchgeführt worden sind.

Die chemische Verwandtschaft zwischen Blut- und Blattfarbstoff wurde von VERDEIL vermutet, von HOPPE-SEYLER, E. SCHUNK und L. MARCHLEWSKI auf Grund spektroskopisch ähnlicher Blut- und Blattfarbstoff-porphyrine behauptet und schien bewiesen durch die Bildung eines gemeinschaftlichen Ätio-porphyrins aus beiden Farbstoffen [(3), S. 39ff.]. Diese Feststellungen erwiesen sich als irrtümlich. Ein Blutfarbstoff-porphyrin, und zwar Mesoporphyrin [(1), S. 7] aus Chlorophyll zu erhalten, gelang zuerst auf indirektem Wege durch Einführung eines Propionsäurerestes in das Chlorophyll-porphyrin Pyrroporphyrin. Auch umgekehrt konnte Mesoporphyrin über Mesorhodin durch Oxydation in Chlorophyll-porphyrine übergeführt werden [(4), vgl. auch (1), S. 7].

Weiterhin interessiert die Frage nach der Entstehung des Chlorophylls. Die Pflanzen ergrünen mit wenigen Ausnahmen nur im Licht, und man nimmt deshalb seit E. PRINGSHEIM, N. A. MONTEVERDE und W. N. LUBIMENKO die Entstehung aus Protochlorophyll an [(1), S. 321]. Die beiden letzten Autoren stellten das Vorkommen des Protochlorophylls in den Häuten der Samenschalen von Kürbissamen fest, und K. NOACK und W. KIESSLING [(5), vgl. auch (1), S. 322] verdanken wir weitere Untersuchungen dieses Farbstoffes. Sie konnten ihn als Magnesiumkomplexsalz eines dem Chlorophyll *a* verwandten Porphyrins, das mit Phytol verestert war, erkennen und nahmen nahe Verwandtschaft mit Phylloerythrin an. Die Konstitution des Protochlorophylls konnte durch uns völlig aufgeklärt werden [(1), S. 323ff.], und ihm kommt folgende Formulierung zu:

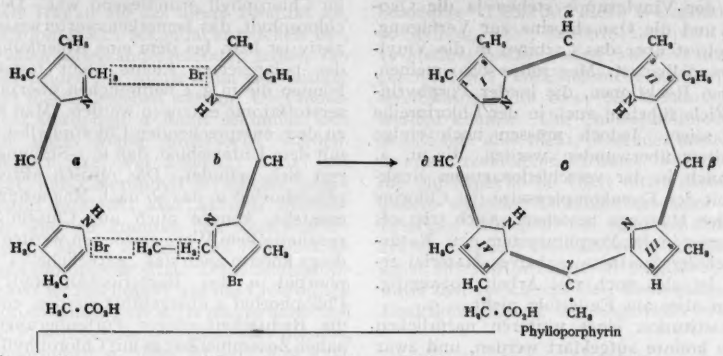


Hier sind also lediglich aus dem Chlorophyll die beiden überzähligen Wasserstoffatome in 7, 8-Stellung, die für die optische Aktivität des Chlorophylls verantwortlich sind, herausgenommen, und in der Tat läßt sich auch Chlorophyll ohne größere Schwierigkeiten in Vinyl-phäoporphyrin $a_5$ folgender Formulierung,



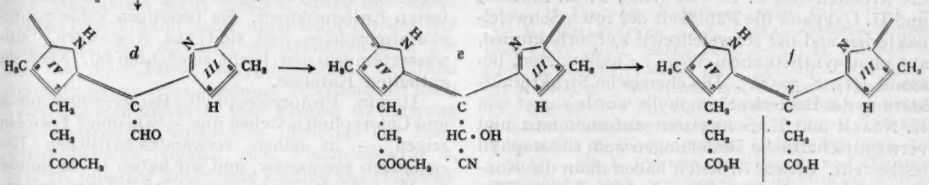
das dem Protochlorophyll zugrunde liegt, überführen. Dieses ist optisch inaktiv, wiederum ein Hinweis darauf, daß die optische Aktivität im Chlorophyll durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome 7, 8 (Formel S. 401) bedingt und 10 nicht asymmetrisch ist. In Vinyl-phäoporphyrin $a_5$ ließ sich dann Magnesium und Phytol einführen. Die nähere Untersuchung des Naturproduktes ergab dann, daß dieses mit „Protophäophytin" verunreinigt war, und es konnte dieses auch dann durch chromatographische Reinigung dem Phyllin entzogen werden, und nunmehr war vollkommene Übereinstimmung des natürlichen und des synthetischen Produktes vorhanden. Hier ist wieder handgreiflich die Bedeutung der Synthese vor Augen geführt. Auf rein analytischem Wege hätte die Konstitutionsaufklärung des Protochlorophylls wohl noch lange Zeit gebraucht. Mit der Einführung von Magnesium und Phytol in Vinyl-phäoporphyrin $a_5$ war die Teilsynthese des Protochlorophylls vollzogen. Die Frage, ob ein Protochlorophyll *b* in der Natur auftritt, ist noch nicht entschieden. Auf teilsynthetischem Wege ist seine Synthese in Bearbeitung, so daß diese Frage sich wohl bald beantworten lassen wird, während die nach der Funktion des Protochlorophylls noch unentschieden ist. Wie der Name sagt, wird es von vielen Autoren als eine Vorstufe des Chlorophylls aufgefaßt; andere betrachten es als ein postmortales Zersetzungsprodukt. Gegen eine Vorstufe des Chlorophylls kann sein verhältnismäßig seltenes Auftreten, sodann die Porphyrinnatur angeführt werden. Unter dem Einfluß des Lichtes treten zwar häufig Dehydrierungen auf, aber in der Porphyrinreihe sind von uns auch Hydrierungen beobachtet; so wird Koproporphyrin durch Belichtung in Koprochlorin übergeführt. Hier ist also der Hydrierungsvorgang bewiesen. Welche der beiden Anschauungen die richtige ist, muß die weitere Untersuchung ergeben. Erinnert sei auch an das Auftreten von Porphyrin bei Pflanzen kurz vor dem Absterben. Letztere Beobachtungen würden die obenerwähnte Auffassung eines postmortalen Entstehens stützen.

Vinyl-phäoporphyrin $a_5$ geht durch Hydrierung in Phäoporphyrin $a_5$ (Formel *k*) über, das sich also von Vinyl-phäoporphyrin $a_5$ nur dadurch unterscheidet, daß es in 2-Stellung einen Äthylrest trägt statt einer Vinylgruppe. Phäoporphyrin $a_5$ ist durch unsere Untersuchungen auf analytischem Wege in seiner Konstitutionsformel im Sinne der Formel *k* vollkommen aufgeklärt, und seit langem ist die Synthese dieses wichtigsten Chlorophyllporphyrins in Bearbeitung. Neuerdings ist seine Totalsynthese geglückt (6, 7), und zwar auf folgendem Wege: Durch Verschmelzung von 2-Brom-3, 5, 3′-Trimethyl-4-äthyl-pyrromethen-4′-propionsäurehydrobromid *a* und 5, 4′-Dibrom-4, 3′-dimethyl-3, 5′-diäthyl-pyrromethenhydrobromid *b* mit Brenzweinsäure tritt unter Bromwasserstoff-

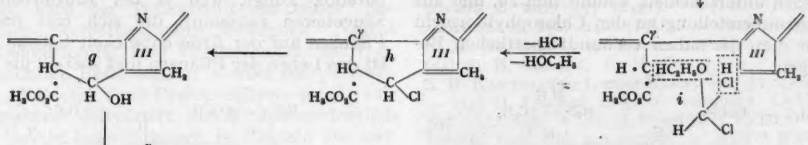


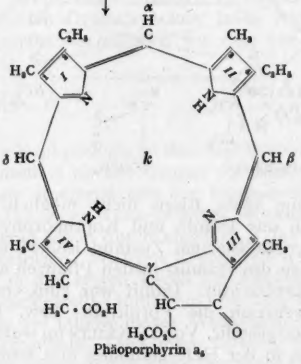
Phylloporphyrin

[Die weiteren Umsetzungen erfolgen in der unteren Hälfte des Moleküls, deshalb werden nur diese formuliert.]



[Die Synthese des isocyclischen Ringes wird in den folgenden Formeln wiedergegeben. Da die Umsetzungen zwischen der $\gamma$-Seitenkette und Kern *III* stattfinden, wird nur noch dieser Teil des Moleküls wiedergegeben.]



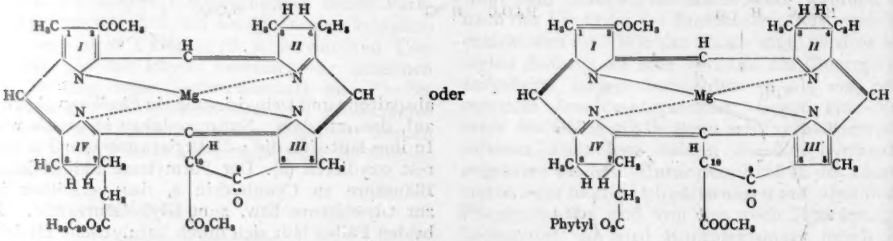


Phäoporphyrin $a_5$

abspaltung und Dehydrierung ein Phylloporphyrin *c* auf, das mit dem „Naturprodukt" identisch war. In ihm läßt sich die $\gamma$-Methylgruppe zum Formylrest oxydieren (*d*). Der Formylrest addiert leicht Blausäure zu Cyanhydrin *e*, das verseifbar ist zur Glykolsäure bzw. zum Glykolsäureamid. In beiden Fällen läßt sich durch katalytische Hydrierung letzten Endes — beim Amid nach Verseifung — die entsprechende Essigsäure *f* erzielen, das Iso-chloroporphyrin $e_4$. Der Diester von Isochloroporphyrin $e_4$ wird in sein Hämin übergeführt. Bei der Umsetzung *i* mit Dichlormethyläther entsteht 9-Oxy-desoxophäoporphyrin $a_5$ *g*, das schon früher durch katalytische Hydrierung von Phäoporphyrin $a_5$ *k* gewonnen war. Durch

Oxydation mit Eisessig-Chromsäure konnte sowohl das analytische wie das synthetische Produkt zum Phäoporphyrin $a_5$ *k* dehydriert werden, das in allen Eigenschaften mit dem analytischen Produkt sich identisch erwies. Da wir schon lange über Methoden verfügen, Porphyrine in Chlorine überzuführen, steht im Prinzip der Synthese des Chlorophylls nichts mehr im Wege; denn für die Erzeugung der Vinylgruppe stehen ja die Oxoporphyrine und die Oxo-chlorine zur Verfügung, deren Acetylrest über das Carbinol in die Vinylgruppe abwandelbar ist. Man sollte sogar meinen, daß dieselben Reaktionen, die in der Porphyrinreihe zum Ziele führten, auch in der Chlorinreihe anwendbar seien. Jedoch müssen noch einige Schwierigkeiten überwunden werden, die u. a. besonders auch in der verschiedenartigen Reaktionsfähigkeit der Eisenkomplexsalze der Chlorine gegenüber den Häminen bestehen. Auch tritt oft leicht Übergang in das Porphinsystem ein. Natürlich wird bei der Synthese inaktives Material erhalten. Es ist also noch viel Arbeit notwendig. Wir zweifeln aber am Enderfolg nicht.

Die Konstitution eines weiteren natürlichen Chlorophylls konnte aufgeklärt werden, und zwar des Bacteriochlorophylls. Schon lange ist durch die Arbeiten von C. B. VAN NIEL, F. M. MULLER und H. GAFFRON die Fähigkeit der roten Schwefelbakterien und der schwefelfreien Purpurbakterien, auf photosynthetischem Wege zu assimilieren, bekannt [(1), S. 305ff.]. Die chemische Strukturaufklärung des Bacteriochlorophylls wurde zuerst von K. NOACK und E. SCHNEIDER aufgenommen und verwandtschaftliche Beziehungen zum Chlorophyll festgestellt. Unsere Arbeiten haben dann die Konstitution des Bacteriochlorophylls nahezu völlig aufgeklärt. Eine der beiden folgenden Formeln, die sich nur durch Verschiebung der Doppelbindungen unterscheiden, kommt ihm zu, und aus der Gegenüberstellung zu den Chlorophyllformeln erkennt man die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen.




Auch hier besteht vielleicht Mesomerie. Man braucht an das Chlorophyll nur 1 Mol Wasser zu addieren dergestalt, daß 2 Wasserstoffatome an Kern *II* angelagert werden und das Sauerstoffatom an die Vinylgruppe in 2-Stellung (vgl. S. 401), um die Formeln des Bacteriochlorophylls vor sich zu haben. Den empirischen Formeln nach kann also Bacteriochlorophyll als Hydrat des Chlorophylls *a* betrachtet werden. Eine *b*-Komponente scheint in den Schwefelbakterien, mit denen wir vorwiegend gearbeitet haben, nicht erzeugt zu werden.

Die Verwandtschaft zum Chlorophyll wurde nachgewiesen durch die Isomerisation mit Jodwasserstoffsäure zum Porphinsystem. Oxo- bzw. 2-Acetyl-porphyrine [(1), S. 19ff.] entstanden, deren Entdeckung auch für den Nachweis der Vinylgruppe im Chlorophyll grundlegend war. Dem Bacteriochlorophyll, das bemerkenswerterweise optisch inaktiv ist bzw. bei dem eine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichts nicht feststellbar war, können die in 3, 4 befindlichen überzähligen Wasserstoffatome entzogen werden. Man kommt dann zu dem entsprechenden Chlorophyll-*a*-Körper, nur mit dem Unterschied, daß in 2-Stellung ein Acetylrest sich befindet. Das optisch aktive 2-Acetylphäophorbid *a*, das so nach Magnesiumabspaltung entsteht, konnte auch aus Chlorin *e* auf teilsynthetischem Wege gewonnen werden, und neuerdings konnte auch das „natürliche" 2-Acetylphäophorbid *a* aus Bacteriochlorophyll wieder in Phäophorbid *a* übergeführt werden, ein Beweis für die Richtigkeit obiger Formulierungen und des nahen Zusammenhangs mit Chlorophyll. Diese Tatsache ist entwicklungsgeschichtlich interessant, denn die Thiocystisbakterien gehören zu den ältesten Erdbewohnern. Sie benötigen keine Sauerstoffatmosphäre und sind aus Abwässern, Süßwassertümpeln usw. leicht zu züchten (8). Auch sie enthalten Katalase.

Hämin, Protochlorophyll, Bacteriochlorophyll und Chlorophyll *a* stehen nun — wie obige Formeln zeigen — in nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zueinander, und wir haben schon immer die Möglichkeit einer Entwicklung des magnesiumhaltigen Chlorophylls aus dem eisenhaltigen Blutfarbstoff vertreten, eine Behauptung, die zunächst paradox klingt, weil ja der Blutfarbstoff den Säugetieren zukommt, die sich erst nach den Pflanzen auf der Erde entwickelt haben. Jedoch ist das Leben der Pflanzen und speziell die Chlorophyllbildung ohne Eisen nicht möglich. Auch wurde von uns Hämin und Koproporphyrin aus Hefe in kristallisiertem Zustand isoliert und das Vorkommen des Hämins in den Pflanzen spektroskopisch beobachtet. Damit war zum erstenmal im Pflanzenreich die Porphyrin- bzw. Häminsynthese festgestellt. Von D. KEILIN (9) wurde dann Cytochrom in der Hefe gefunden und seine weite

Verbreitung im Tier- und Pflanzenreich festgestellt, ebenso ist bekannt das Auftreten von Katalase und Peroxydase im Tier- und Pflanzenreich. Alle 3 Körper enthalten nun Hämin, wie K. ZEILE (10), R. KUHN (11) und H. THEORELL (12) gefunden haben. Auch im sauerstoffübertragenden Ferment O. WARBURGS (13) ist Eisen, gebunden an Porphyrin-Stickstoff, enthalten. Aus diesen Gründen sehen wir Hämin als das ältere Produkt an, aus dem Chlorophyll sich sekundär entwickelt hat, und in den oben auseinandergesetzten nahen Beziehungen der beiden Farbstoffe kann ein weiterer Anhaltspunkt hierfür gegeben werden. Ob Chlorophyll *b* aus Chlorophyll *a* dann sekundär sich bildet, muß noch weiter untersucht werden.

I. B. CONANT [(14), vgl. auch (1), S. 24] hat zuerst gezeigt, daß Chlorophyll in Alkohol genau 1 Mol Sauerstoff aufnimmt, also „aktiven" Wasserstoff enthält, und wir konnten den Nachweis erbringen, daß das aktive Zentrum am Kohlenstoffatom 10 des Chlorophylls sitzt. Diese Sauerstoffempfindlichkeit ist beschränkt auf das Chlorophyll und die Chlorophyllide. Schon die magnesium- und phytolfreien Phäophorbide verhalten sich negativ, ebenso Phäoporphyrin $a_5$. Hier ist auch eine Aktivierung durch Einführung von komplex gebundenem Magnesium nicht möglich, denn die Sauerstoffempfindlichkeit fehlt auch beim Phyllin des Phäoporphyrins $a_5$. Erst die Hydrierung in 7,8 und die Einführung des Magnesiums bewirken die Aktivierung in 10-Stellung. Allerdings ist auch beim Phäoporphyrin $a_5$ eine gewisse Aktivierung des Wasserstoffs vorhanden, denn bei der Zerewittinoff-Probe verhält sich Phäoporphyrin $a_5$ positiv, offenbar unter dem Einfluß des eingebauten, carbmethoxylierten, isocyclischen Ringes. Aber auch bei Einbau eines Sechsringsystems ins Porphyrinmolekül, wie das bei den Rhodinen der Fall ist, wird der Wasserstoff des neuen, isocyclischen Sechsringsystems beweglich. Leicht tritt Dehydrierung zum Verdin-System ein (15). Eine wichtige Rolle scheint hierbei die $\gamma$-Substitution zu spielen, denn Pyrroporphyrin-$\gamma$-($\alpha$-cyan)-propionsäure dehydriert auch außerordentlich leicht bereits beim Erhitzen in Eisessig zur entsprechenden Cyanacrylsäure (16). Auch in der Chlorinreihe verzeichnen wir eine ähnliche Aktivierung der Wasserstoffatome des sonst so starren Propionsäurerestes, wenn in $\gamma$-Stellung ein negativer Rest steht, z. B. ein Formylrest. In letzterem Fall wird wiederum ein neues, isocyclisches Ringsystem gebildet. Es entstehen Neo- und Isopurpurine (17), und zwar tritt diese Reaktion auch bei einzelnen Komplexverbindungen ein.

Bei den Chlorophyllen ist bis jetzt nur eine besondere Labilität des Wasserstoffatoms in 10-Stellung, beim Bacteriochlorophyll in 3,4- und 10-Stellung nachgewiesen, während unter den eben geschilderten Verhältnissen verschiedenartige Wasserstoffatome des bzw. der Gesamtsysteme labil werden können. Um Chlorophyllmodelle handelt es sich hier aber nicht, denn hier bestehen ja keine spontan reversiblen Prozesse, während das bzw. die Chlorophylle im Blatt nicht nachweisbar verändert werden. Trotzdem erscheint es uns von Interesse, daß nicht nur das dem Chlorophyll zugrunde liegende Chlorinsystem, sondern sogar das sonst im Blutfarbstoff so stabile Porphinsystem unter den verschiedensten Bedingungen aus seiner Reaktionslosigkeit herausgerissen werden kann.

*Literatur.*

(1) FISCHER-ORTH, Die Chemie des Pyrrols Bd. II/2. — (2) H. FISCHER, Naturwiss. **1930**, 1026—1037. — (3) R. WILLSTÄTTER u. A. STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. — (4) H. FISCHER u. C. G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. **541**, 196ff. (1939). — (5) K. NOACK u. W. KIESSLING, Hoppe-Seylers Z. **182**, 13; **193**, 97. — (6) H. FISCHER, W. KANNGIESSER, E. STIER, Naturwiss. **1940**, 30—31. — (7) H. FISCHER, E. STIER u. W. KANNGIESSER, Liebigs Ann. **543**, 258 (1940). — (8) A. LEHNER, Bodenkunde und Pflanzenernährung **5** (50.), 209 (1937). — (9) D. KEILIN, Roy. Soc. Proc. **98**, 312 (1925). — (10) K. ZEILE u. HELLSTRÖM, Hoppe-Seylers Z. **192**, 171 (1930); **195**, 39 (1931). — (11) R. KUHN, D. B. HAND u. M. FORKIN, Hoppe-Seylers Z. **201**, 255 (1931). — (12) H. THEORELL, Biochem. Z. **298**, 242 (1938). — (13) O. WARBURG u. E. NEGELEIN, Biochem. Z. **202**, 202 (1928). — (14) I. B. CONANT, E. M. DIETZ, C. F. BAILEY u. S. E. KAMERLING, J. amer. chem. Soc. **53**, 2389 (1931). — (15) H. FISCHER u. C. G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. **537**, 250 (1939). — (16) H. FISCHER u. W. KANNGIESSER, Liebigs Ann. **543**, 271 (1940). — (17) H. FISCHER u. M. STRELL, Liebigs Ann. **538**, 157 (1939); **540**, 232 (1939); **543**, 143 (1940).

## Die Aufgaben der Funkgeologie.

Von VOLKER FRITSCH, Brünn.

Die Funkgeologie ist eine verhältnismäßig junge Wissenschaft an der Grenze der Mineralogie und Geologie einerseits und der Funkphysik andererseits. Die ersten Anfänge dieser Wissenschaft kann man wohl schon durch ungefähr 3 Jahrzehnte zurückverfolgen. Wichtige Grundsätze wurden sogar schon in den ersten Tagen der Funkphysik überhaupt aufgestellt. Immerhin aber wurde erst in den letzten 10 Jahren dieses Wissensgebiet systematisch ausgebaut. Die älteren Versuche haben heute für uns teilweise nur mehr historische Bedeutung. Wenn man von wenigen Untersuchungen absieht, die auch heute noch Beachtung verdienen, so können sie der weiteren Forschung vor allem deshalb wenig dienen, weil sie unter Voraussetzungen stattfanden, die heute nicht mehr richtig überblickt werden können. Gerade in den letzten Jahren ist manches als wesentlich erkannt worden, was man früher vernachlässigen zu dürfen glaubte. Aus diesem Grunde soll im folgenden auch auf eine historische Darstellung verzichtet werden. Es soll lediglich versucht werden, die bisherigen wichtig-

sten Ergebnisse übersichtlich zusammenzufassen und im übrigen die Richtung zu zeigen, in der sich die weitere Forschung bewegen dürfte.

*1. Definition und Einteilung der Funkgeologie*[1]).

Die Funkgeologie untersucht die Wechselbeziehungen, die zwischen einem hochfrequenten Strom oder Feld und einem geologischen Leiter bestehen. Als „Geologischer Leiter" kommt — um diese Definition der weiteren Darstellung vorwegzunehmen — jedes Mineralkorn, jede Mineralverbindung und jeder geologische Körper in Betracht, der von Stromlinien oder Quellwegen durchsetzt wird. Die wichtigsten Wechselbeziehungen können ungefähr folgendermaßen beschrieben werden:

1. Die Richtung, Intensität und Phasenlage eines hochfrequenten HERTZschen Feldes wird durch die Eigenschaften jener geologischen Leiter verändert werden, die den Raum erfüllen, in dem sich das Feld ausbreitet. In gleicher Weise wird auch eine Veränderung dieser Faktoren erfolgen, wenn das Feld an der Grenzfläche eines von geologischen Leitern erfüllten Raumes fortschreitet.

2. Die physikalischen Eigenschaften geologischer Leiter können bei hochfrequenter Durchströmung oder durch ein eindringendes hochfrequentes HERTZsches Feld verändert werden.

Durch diese Beschreibung ist aber auch schon eine gewisse Einteilung der funkgeologischen Forschung gegeben. Die wichtigsten Arbeitsgebiete werden folgende sein:

1. Die Ausbreitungslehre. Diese untersucht die Veränderung des hochfrequenten HERTZschen Feldes unter dem Einflusse vorhandener geologischer Leiter.

2. Die Lehre von der Funkmutung. Diese versucht aus gemessenen Veränderungen des hochfrequenten HERTZschen Feldes auf die Eigenschaften jener geologischen Leiter zu schließen, die diese hervorgerufen haben.

3. Die Funkmineralphysik. Diese untersucht die physicochemischen Veränderungen geologischer Leiter durch hochfrequente Ströme oder Felder.

Neben diesen drei wichtigsten Arbeitsgebieten gibt es natürlich auch noch viele andere. So wurde insbesondere eine heute schon ziemlich fortgeschrittene Meßtechnik entwickelt, und auch die Untersuchung des geologischen Leiters wurde durch die funkgeologische Forschung wesentlich gefördert. Die Funkgeologie hat auch schon weitere Grenzgebiete ausgebildet. So gibt es Ansätze zu ihrer Anwendung in der Blitzforschung, in der Meteorologie und in der Biologie. Andererseits bedient sich der Funkgeologe vieler anderer Hilfswissenschaften. Eine wesentliche Schwierigkeit ist nicht zuletzt darin zu erblicken, daß auf dem Gebiete der Funkgeologie sowohl Verfahren der exakten als auch der beschreibenden Naturwissenschaften anzuwenden sind. Das Grundelement aller Untersuchungen, der geologische Leiter, wird natürlich von den Vertretern der Geologie und Mineralogie nach ganz anderen Gesichtspunkten beschrieben als von den Physikern. Der Funkgeologe muß zwischen diesen beiden Arten der Darstellung vermitteln, was oft nicht leicht ist, da z. B. mineralogisch durchaus verschiedene geologische Leiter mitunter elektrisch völlig ähnlich sein können. Der Funkgeologe wird stets die Zusammenarbeit mit Vertretern der mineralogisch-geologischen Wissenschaften anzustreben haben, um eine richtige Deutung seiner Untersuchungen zu ermöglichen.

*2. Die wichtigsten, von der Funkgeologie zu behandelnden Probleme.*

Aus der Beschreibung des Arbeitsgebietes der Funkgeologie geht auch schon hervor, welchen Problemen sie ihr besonderes Augenmerk zuzuwenden haben wird. Die Ausbreitungslehre wird sich mit der Ausbreitung eines hochfrequenten HERTZschen Feldes sowohl im Inneren als auch an der Grenzfläche eines mit geologischen Leitern erfüllten Raumes beschäftigen. Solange es sich um homogene Räume handelt, wird die Lösung dieser Aufgaben nicht allzu schwer sein. Wesentlich komplizierter aber werden diese, wenn es sich um elektrisch inhomogene Räume handelt. Gerade mit solchen werden wir es aber in der Natur fast ausschließlich zu tun haben. Verhältnismäßig am einfachsten werden die geschichteten Räume zu behandeln sein. Für diese liegen bereits sehr genaue theoretische Untersuchungen vor. Bei der Untersuchung natürlicher Fälle werden wir daher immer versuchen, durch entsprechende Idealisierungen auf solche Schichtprobleme zu kommen. Oft wird dies allerdings nicht möglich sein und die Aufgaben werden dann völlig unübersichtlich. Im Innern des Gebirges werden wir Höhlen, Verwerfer, Gänge, Klüfte usw. zu beachten haben. Oft wird das zu untersuchende Gebirge geschichtet sein. In diesem Falle werden wir dann entlang einer gewählten Achse in bestimmten Abständen diskontinuierliche Veränderungen der elektrischen Eigenschaften des Gebirges beobachten können, die sowohl die Stromleitung als auch die Feldausbreitung weitgehend beeinflussen werden. An der Erdoberfläche werden wir vor allem die verschiedenen stehenden und beweglichen Wasservorkommen zu beachten haben.

Die elektrischen Eigenschaften vieler geologischer Leiter werden sich mit der Frequenz verändern. Die Funkgeologie hat auch diese Zusammenhänge zu studieren. Besonders wird die Abhängigkeit der Extinktion eines Gebirges von der Frequenz des durchdringenden Feldes zu untersuchen sein. Hat man die Ausbreitung eines Feldes unter den beschriebenen Voraussetzungen ausreichend studiert, so wird man auch imstande sein, aus der gemessenen Ausbreitung Schlüsse auf die elektrische und mineralogische Zusammensetzung des Ausbreitungsraumes zu ziehen. Die Behandlung dieser Probleme hat nicht nur theoretischen,

[1]) V. FRITSCH, Grundzüge der Funkgeologie. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1939.

sondern auch praktischen Wert. Durch die Funkmutung wird es möglich, nützliche Lagerstätten nach Beschaffenheit, Lage und Ausdehnung zu bestimmen. Natürlich wird ein bestimmtes Meßergebnis sehr oft sowohl elektrisch als auch mineralogisch in verschiedener Weise auszudeuten sein. Diese Vieldeutigkeit weitgehend einzuschränken ist wieder ein vor allem auch praktisch wichtiges Problem.

Neben diesen Fragen kommen aber auch noch andere in Betracht. Die Stelle, an der der Blitz einschlägt, ist nicht unwesentlich durch funkgeologische Faktoren mitbestimmt. Aus diesem Grunde sind die Ergebnisse der Funkgeologie sowohl für den aktiven als auch für den passiven Blitzschutz von großer Wichtigkeit.

Die Ergebnisse funkgeologischer Forschung werden natürlich in erster Linie der angewandten Geologie und Geophysik zugute kommen. Sie sind aber auch für die allgemeine Funkphysik und andere Wissenschaften von Bedeutung. Durch den weiteren Ausbau der funkgeologischen Verfahren werden immer neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen.

### *3. Die wichtigsten elektrophysikalischen Eigenschaften des geologischen Leiters bei hochfrequenter Durchströmung*[1]).

Die Definition des geologischen Leiters wurde schon vorweggenommen. In elektrischer Hinsicht ist er ein ungemein kompliziertes Gebilde. Die unrichtigen Ergebnisse älterer Untersuchungen sind in der Regel darauf zurückzuführen, daß dem geologischen Leiter völlig unrichtige Eigenschaften zugeschrieben wurden. Zunächst einmal muß der geologische Leiter als ausgesprochener Mischkörper angesehen werden. In die festen mineralogischen Bestandteile sind Lösungen eingelagert, die zum Teile elektrolytischen und zum Teile dielektrischen Charakter tragen. Die festen Bestandteile leisten nun in der Regel zur Gesamtleitfähigkeit und *DK* keinen wesentlichen Beitrag. Wie die folgende Tafel I zeigt, sind sie — wenige Erze abgerechnet — völlige Nichtleiter. Für die elektrische Beschaffenheit ist vor allem das mit Lösungen erfüllte Porenvolumen und die elektrische Leitfähigkeit und *DK* der Porenflüssigkeit wichtig. Der Widerstand des geologischen Leiters kann ungefähr folgendermaßen ermittelt werden:

$$1/R_g = (f/R')\,k\,.$$

$R'$ bedeutet den Widerstand der Porenlösung, $f$ die Füllziffer und $k$ eine Ziffer, die von der Form des Leiters und von anderen Faktoren abhängt. Nun muß man aber noch weiter berücksichtigen, daß bei hochfrequenter Durchströmung nur ein Teil des gesamten Leitervolumens für die Stromleitung in Betracht kommt. Infolge des Skineffektes wird nur jenes Volumen zu berücksichtigen sein, das dem Produkt aus Oberfläche und Eindringtiefe entspricht. Deshalb werden sich Veränderungen in der Oberfläche bei Hochfrequenz viel stärker bemerkbar machen als bei Niederfrequenz. Schließlich darf man auch nicht übersehen, daß das Ersatzschema für einen geologischen Leiter bei hohen Frequenzen viel stärkere Frequenzabhängigkeit zeigen wird als bei Niederfrequenz. Die kapazitive

[1]) V. FRITSCH, Hochfrequenztechn. 41, 218 (1933) — Erg. kosm. Physik 4, 219—289 (1939). — J. N. HUMMEL, Z. Geophys. 5, 89 u. 104 (1929) — Zbl. Min. Geol. Paläont. 66 (1924) — Beitr. angew. Geophys. 5, 32 (1935). — H. LÖWY, Ann. Physik (4) 36, 125 (1911).

Tabelle 1. Trockenwiderstände nach LÖWY. [Ann. d. Physik (4) 36, 125 (1911).]

*a) Eruptivgesteine.*

| Gesteine | *DK* | Leitfähigkeit[1]) | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Granit | 8 | $<10^2$ | |
| Syenit | — | $10^7$ | |
| Basalt | 12 | $5\cdot10^4$ | |
| Diabas | — | $5\cdot10^4$ | Das dünne Plättchen von gelbl. metall. glänzenden Streifen durchzogen |
| Gabbro | — | $10^7$ | |
| Serpentin | — | $3\cdot10^7$ | |
| Gneis | 8—9 | $<10^4$ | |
| Glimmerschiefer | — | $<5\cdot10^3$ | |
| Phyllit | 13 | $<10^4$ | |
| Quarzphyllit | 8—11 | $<10^4$ | |
| Anhydrit | 7 | $<10^2$ | |
| Stringocephalenkalk (Mitteldevon) | 8—9 | $<10^2$ | |
| Körniger Kalk in Phyllit lagernd | 8—9 | $<10^2$ | |
| Unterer Muschelkalk | 12 | $<10^2$ | |
| Wüstengartenquarzit | 7 | $5\cdot10^2$ | |
| Korallen-Dolomit | 8— 9 | ? | |
| Mittl. Buntsandstein | 9 | $10^2$ | |
| Grauwacke | 9—10 | $5\cdot10^2$ | |
| Tonschiefer | — | $4\cdot10^{12}$ | Von gelbl. metall. glänzenden Streifen durchzogen |

*b) Erze.*

| Gesteine | Leitfähigkeit | Anmerkung |
|---|---|---|
| Magnetkies | $2\cdot10^{14}$ | |
| Magneteisenerz (Rutschfläche) | $10^{13}$ | |
| Magneteisenerz | $10^{12}$ | |
| Glanzeisenerz mit Magneteisenerz | $5\cdot10^{10}$ | |
| Bleiglanz (Bleischweif) | $2\cdot10^{13}$ | |
| Bleiglanz | $2\cdot10^{12}$ | |
| Buntkupfererz | $2\cdot10^{13}$ | |
| Kupferkies | $5\cdot10^{13}$ | |
| Schwefelkies | $10^{14}$ | |
| Molybdenglanz | $2\cdot10^{11}$ | |
| Brauneisenstein mit Spateisensteinkern | $10^4$ | $DK = 10—11$ |
| Zinnober | $<5\cdot10^3$ | |
| Steinkohle | $<5\cdot10^3$ | |
| Braunkohle | $<5\cdot10^3$ | |

[1]) Widerstand in $\Omega \cdot$ cm $= 10^{13}$/Leitfähigkeit.

Widerstandskomponente tritt sehr stark in Erscheinung und auch die scheinbare *DK* ist mitunter eine recht komplizierte Funktion der Frequenz. In der Natur haben wir es nun sehr oft mit geschieferten Leitern zu tun. Das Ersatzschema eines solchen Leiters wird nun ganz verschieden sein, je nachdem der Strom in der Schieferungsebene fließt oder in einer zu dieser senkrechten Richtung. Im ersten Falle wird das Ersatzschema eine Brückenschaltung zeigen, im zweiten besteht es aus Kapazität und OHMschem Widerstand in Reihenschaltung. Der rein OHMsche Widerstand

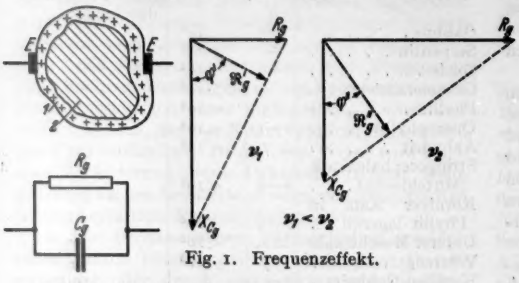



Fig. 1. Frequenzeffekt.

wird überdies im ersten Falle viel kleiner sein, da der OHMsche Gleichstromwiderstand in der Schichtrichtung am kleinsten ist und bei hochfrequenter Durchströmung überdies noch zu bedenken ist, daß das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen für diese Richtung am günstigsten wird.

In der Fig. 1 sehen wir die Veränderung eines Ersatzschemas unter dem Einflusse der veränderlichen Frequenz. In dieser Figur ist auch der Veränderung des OHMschen Widerstandes Rechnung getragen. In der Fig. 2 sehen wir weiter die Ver-

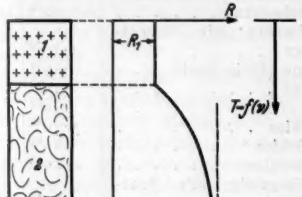



Fig. 2. Geschichteter Leiter.

änderung des OHMschen Widerstandes mit der Frequenz für einen Leiter, dessen Oberfläche andere elektrische Eigenschaften aufweist als dessen Kern.

Um nun die elektrischen Eigenschaften irgendeines geologischen Leiters richtig abzuschätzen, muß folgendes überlegt werden: Für die Beurteilung der Eigenschaften ist zunächst die Kenntnis der Leiterstruktur wichtig. Die festen Bestandteile umschließen einen Porenraum, der bei jedem Mineral einen anderen Volumsanteil beträgt. Ein Teil des Porenraumes ist nun von Luft, ein anderer von wässerigen Lösungen erfüllt. Der Gesamtwiderstand des betreffenden geologischen Leiters würde nun einen Mindestwert erlangen, wenn der gesamte Porenraum mit Lösungen erfüllt wäre und wenn diese die höchstmögliche Leitfähigkeit besäßen. Der entgegengesetzte Extremfall wäre dagegen gegeben, wenn die Poren völlig trocken wären. Beide Fälle sind nun experimentell kaum herzustellen. Selbst dann, wenn das Gestein unter hohem Druck steht, ist immerhin noch ein großer Teil der Poren leer. Andererseits wieder ist es

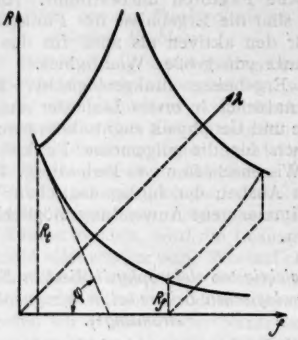



Fig. 3. Diagrammkörper zu einem geologischen Leiter. $R_t$ Trockenwiderstand, $R_f$ Feuchtwiderstand.

kaum möglich, aus einem geologischen Leiter wirklich die letzten Feuchtigkeitsreste sicher zu entfernen. In beiden Fällen fehlt es überdies meistens an jeder Kontrollmöglichkeit, und auch rein praktisch sind die beiden Extreme ohne besondere Bedeutung. Das Porenvolumen ist ja bekannt und die Leitfähigkeit der Lösung bei maximaler Konzentration kann leicht berechnet werden. Es ist daher ohne weiteres möglich, den geringstmöglichen Widerstand rechnerisch zu ermitteln. Der Widerstand des völlig trockenen Gesteines liegt in der Regel so hoch, daß seine Bestimmung keinen praktischen Wert mehr haben kann. Man hat daher bestimmte Verfahren vorgeschlagen, um praktisch wichtige Widerstandswerte zu messen. In der Fig. 3 sehen wir einen Diagrammkörper, der den Widerstand als Funktion der Durchfeuchtung *f* (Milligramm Lösung pro Kubikzentimeter) und der Wellenlänge zeigt. Es ist angenommen, daß die Lösung jeweils den höchstmöglichen Leitfähigkeitswert besitzt. In diesem Diagramm ist auch der sog. „Trockenwiderstand", der „Feuchtwiderstand" und die relative Widerstandsänderung eingetragen, die die Steilheit der Durchfeuchtungskurve im steilsten Teile angibt. Die Verfahren, nach denen diese drei Werte bestimmt werden, sind aber bis heute noch nicht genormt, so daß Abweichungen möglich sind. In der folgenden Tabelle 2 sind einige praktisch bestimmte Werte zusammengestellt. Man sieht, daß die Widerstände vieler geologischer Leiter sich innerhalb weiter

Tabelle 2. Widerstände einiger geologischer Leiter nach FRITSCH.

| Geologischer Leiter | Fundort | Trocken-Widerstand $R_t$ [1] | Feuchter Widerstand $R_f$ [1] | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|
| Basalttuff | Winařitz b. Prag | 1600 | 10 | |
| Hämatit | Nučice bei Prag | 0,17 | 0,08 | |
| Spateisenstein | Kotterbach in d. Slowakei | 400 | gering | |
| Sandstein (Mitteloligocän) | Mittelgebirge (böhm.-sächs. Grenze) | 10 | 0,1 | normalfeucht 1 |
| Schiefer | Kotterbach | 1,2 | 0,3 | |
| Lößlehm | Tetschen | 0,3 bis 0,5 | 0,04 b. 0,07 | normal 0,12—0,07 |
| | im Sudetengau | | | |
| Zeolithisierter Tephrit | Mittelgebirge | 5 | 0,5 | normal 0,8 |
| Lehmiger Sand | Tetschen | — | — | normal 0,5 |
| Kalktuff | Mittelgebirge | 4 | — | normal 4 |
| Kalksandstein | Mittelgebirge | 10 | 6 | |
| Bakulitenmergel | Mittelgebirge | 5 | 0,06 | |
| Devonkalk | Mährisch-Karst bei Brünn | 1,2 | 0,3 | |

Grenzen völlig überdecken und daß es daher in vielen Fällen völlig ausgeschlossen ist, aus einem einzigen Werte auf einen bestimmten geologischen Leiter zu schließen.

Wie schon erwähnt, wird der Einfluß der Struktur bei veränderlicher Frequenz sehr bedeutend sein. Nehmen wir an, ein geologischer Leiter bestünde aus guten OHMschen Leitern, die in Isolatoren eingebettet sind. Bestimmen wir nun den Gesamtwiderstand mit Gleichstrom, so werden wir oft sehr hohe Widerstandswerte erhalten, da die isolierenden Zwischenlagen besonders stark in Erscheinung treten werden. Bei Hochfrequenz aber haben wir es mit einer Hintereinanderschaltung von OHMschen Widerständen und Kapazitäten zu tun. Wir erhalten einen bestimmten resultierenden Widerstand, dessen absoluter Wert oft gegenüber dem des OHMschen Anteiles sehr gering sein kann. Andererseits wird wieder der besprochene Skineffekt widerstandsvergrößernd wirken. Schließlich wird der bei Hochfrequenz bestimmte spezifische OHMsche Widerstand eines geologischen Leiters, der aus verschiedenartigen Schichten aufgebaut ist, einen anderen Wert erlangen als der mit Gleichstrom ermittelte. In der folgenden Tabelle 3 sind einige Widerstands- und *DK*-Werte zusammengestellt, die durch Geländevermessung erhalten wurden.

Von besonderer Wichtigkeit sind für uns die natürlichen Berg- und Grubenwässer. Der Widerstand des Regenwassers ist im allgemeinen sehr hoch. Auch die Oberflächenwässer haben nur geringe Leitfähigkeit. Mit zunehmender Teufe nimmt aber der Widerstand rasch ab. In der Regel wird der erste große Widerstandsabfall beim Durchströmen der Humusschichte stattfinden. Der

[1]) In $M\Omega$/ccm.

Tabelle 3. Elektrische Eigenschaften geologischer Leiter. a) Leitfähigkeit und *DK*-Angaben nach SMITH-ROSE[1]).

| Material | Teufe in m | Feuchtigkeit in % | Leitvermögen in abs. ESE bei $\nu_1$ = 1,2·10⁶ Hertz | Leitvermögen in abs. ESE bei $\nu_2$ = 10·10⁶ Hertz | $\varepsilon$ bei 10·10⁶ |
|---|---|---|---|---|---|
| Kalk | 0,61 | 24 | 0,4·10⁸ | 0,64·10⁸ | 21 |
| | 1,51 | 26 | 1,7 | 1,1 | 38 |
| | 0,91 | 27 | 0,87 | 0,64 | 29 |
| | 3,03 | 27 | 1,6 | 2,0 | 34 |
| Tonerde u. Sand | 1,51 | 21 | 7,0·10⁸ | 9,8·10⁹ | 42 |
| | 0,61 | 26 | 9,0 | 13,0 | 48 |
| Lehm u. Tonerde | 0,3 | 13 | 1,3·10⁸ | 1,5·10⁸ | 21 |
| Lehm (Clay) | 0,3 | 33 | 7,2 | 8,8 | 43 |

Widerstandswert des Wassers, das eben in die oberste Humusschichte eindringt und das somit noch keine Lösung enthält, heißt Tagwert. Nach Durchströmung der Humusschichte wird der „Humuswert" erreicht. In den folgenden Schichten wird dann der Widerstand in der Regel kleiner, unter Umständen aber, wenn z. B. Filtration auftritt, auch wieder größer. Berücksichtigt man die Verhältnisse in größeren Volumen, so kann man in der Regel eine gewisse Widerstandsabnahme als Funktion der Teufe feststellen. In der Tabelle 4

Tabelle 4. Widerstände der Kotterbacher Grubenwässer nach FRITSCH.

| | Relativer Widerstand |
|---|---|
| Wasser ober Tags | 1000 |
| Wasser aus dem Erz | |
| 1. Lauf (Kreuzschlag) | 270 |
| 2. Lauf | 180 |
| 4. Lauf (Rochus) | 90 |
| 6. Lauf | 45 |
| Wasser aus dem Tauben vom 4. Lauf | 130 |

sind einige Widerstandswerte zusammengestellt, die in einem Spateisensteinlager gemessen wurden. Man erkennt deutlich, daß im Erze die Widerstandsabnahme rascher vonstatten geht als im tauben Gesteine. Dies bildet auch den Grund dafür, daß das Erz besser leitend erscheint als das Nebengestein. Während beim Wasser der Einfluß der Frequenz auf den Widerstand und die *DK* ziemlich gering ist, wird dieser beim Eise sehr bedeutend. Das Eis kann bei niedrigen Meßfrequenzen als guter Isolator betrachtet werden. Bei hohen Frequenzen ist dies aber nicht mehr der Fall. Neben der Frequenz spielt auch die Temperatur und der Druck, unter dem die vermessene Eisschichte steht, eine Rolle. Untersuchungen dieser Art sind deshalb wichtig, weil neuerdings die Funkgeologie zur Vermessung von Gletschern herangezogen wird[2]).

Neben den hier besprochenen Faktoren kommen natürlich noch viele andere, wie z. B. auch

[1]) R. L. SMITH-ROSE, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **140**, 359 (1933) — s. auch Hochfrequenztechnik **43**, 103 (1934) — J. El. Eng. **221** (1934).

[2]) H. WINTSCH, Helvet. phys. Acta **5**, 127 (1932). — V. FRITSCH: Wasserkraft u. Wasserwirtschaft **35**, 25 (1940).

biologische, in Betracht, durch die die elektrischen Eigenschaften geologischer Leiter weitgehend verändert werden.

*4. Der funkgeologische Aufbau der obersten Erdschichte*[1]).

Die Veränderung der elektrischen Eigenschaften der Erdkruste mit zunehmender Teufe ist, wenn man größere Teufenunterschiede beachtet, eine diskontinuierliche. Funkgeologisch müssen wir drei Zonen unterscheiden. In der obersten sind die elektrischen Eigenschaften durch die Existenz

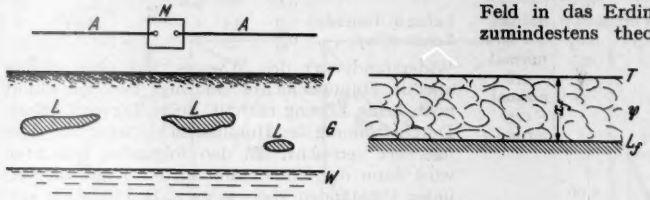



Fig. 4. Einführung der fiktiven Leiter.
*A* Meßantenne, *M* Meßgerät, *L* Gute geologische Leiter, *T* Tagfläche.

des Wassers bestimmt und nach dessen Vorkommen innerhalb weiter Grenzen veränderlich. Unter dieser folgt dann eine Zone, die vornehmlich dielektrischen Charakter trägt. An diese dürfte dann ein Gebiet anschließen, dessen Leitfähigkeit sehr beträchtliche Werte erreichen kann. Praktisch kommen für uns nur die beiden ersten Zonen in Betracht, und von diesen ist eigentlich nur die erste völlig und die zweite teilweise elektrisch

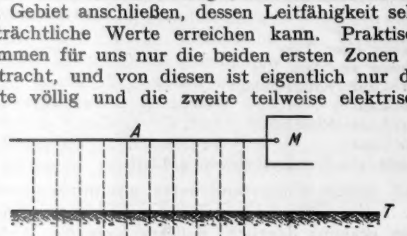



Fig. 5. Antenne über verschiedenem Untergrunde.
*A*, *M*, *L*, *T* wie bei Fig. 4, *W* Grundwasser.

aufgeschlossen. Die erste Schicht zerfällt wieder in drei Teilzonen. Zuoberst liegt die Humusschicht, gekennzeichnet durch hohe Leitfähigkeit, hohe *DK* und ziemlich große Homogenität. Die nächste Schicht reicht bis zum Grundwasser und ist völlig inhomogen aufgebaut. Den Abschluß nach unten bildet dann das Grundwasser bzw. die von diesen durchfeuchteten Schichten, deren Leitfähigkeit und *DK* sehr hoch sind und deren Homogenität eine sehr weitgehende ist. Die nächste Hauptzone ist nur in ihrem obersten Teile näher untersucht. Sie weist aber sicher eine Reihe von Diskontinuitätsflächen auf, in denen die *DK* sprunghafte Veränderungen erfährt. Würden wir unter der tiefsten Grundwasserschichte einen Sender aufstellen und dessen Feld in das Erdinnere einstrahlen, so bestünde zumindestens theoretisch die Möglichkeit, diese Diskontinuitätsstellen ebenso nachzuweisen wie die korrespondierenden Schichten in der Ionosphäre. Praktische Untersuchungen dieser Art wurden bisher noch nicht unternommen, sie würden sich aber sicher lohnen und könnten sehr wertvolle Aufschlüsse liefern.

Die meisten funkgeologischen Untersuchungen erstrecken sich ausschließlich auf die obersten Erdschichten. Es ist nun ausgeschlossen, die Inhomogenität dieser Zonen voll zu berücksichtigen. Bei allen Untersuchungen sind wir vielmehr gezwungen, weitgehende Schematisierungen vorzunehmen. Besonders trifft dies bei jenen Messungen zu, die von der Erdoberfläche aus vorgenommen werden. In diesen Fällen können wir die Meßwerte auf Grund theoretischer Berechnungen deuten, die aber nur für zwei oder höchstens drei Schichten einfach durchführbar sind. Man muß somit den Untergrund durch eine Zwei- oder Dreischicht ersetzen. Dies geschieht oft so, daß alle Leiter, in denen vornehmlich Verschiebungsströme fließen, durch das sog. „Äquivalente Mittel" und alle vornehmlich OHMschen Leiter durch den „Fiktiven Leiter" ersetzt werden. Der Untergrund besteht dann bloß aus zwei Schichten, nämlich dem äquivalenten Mittel, dessen Mächtigkeit die „Fiktive Teufe" genannt wird und das nach unten hin durch den fiktiven Leiter abgegrenzt wird, dessen Leitfähigkeit unendlich groß angenommen wird. Die entsprechenden Untersuchungen wurden für eine größere Zahl praktisch wichtiger Fälle durchgeführt. In Fig. 4 sind zwei Fälle dargestellt. Die elektrischen Veränderungen im Untergrunde können entweder durch die Änderung der fiktiven Teufe $x_f$ oder aber durch Veränderung des Faktors $\psi$ dargestellt werden, der ein Maß für die Verluste im äquivalenten Mittel ist[1]).

In gewissen Fällen wird man indessen mehrere Schichten berücksichtigen müssen, wenn z. B. mehrere Flöze oder wasserführende Schichten in einem ansonsten schlecht leitenden Mittel einge-

[1]) V. FRITSCH, Erg. kosm. Phys. **4**, 219—289 (1939). K. A. HENNEY, Techn. Mitt. Studienges. für Höchstspannungsanlagen (1935) Nr 69. — B. VON HORVATH, Int. Mitt. Bodenkde. **230** (1916). — J. N. HUMMEL, Z. Geophys. **5**, 89 u. 104ff. (1929) — Zbl. Min. Geol. Paläont. 66 (1924) — Beitr. angew. Geophys. **5**, 32 (1935). — H. LÖWY, Phys. Z. **11**, 697 (1910); **13**, (1912); **20** (1919); **26** (1925); **31** (1930); **32** (1931); **34**, (1933); **35** (1934).

[1]) Siehe V. FRITSCH-W. WIECHOWSKI, Hochfrequenztechn. **53**, 129 (1939).

lagert sind. Man kann diese dann als netzähnliche Gebilde betrachten. Verspannt man z. B. über einem solchen Untergründe Meßantennen, so werden, wie dies Fig. 5 zeigt, die von der Antenne ausgehenden Verschiebungslinien die einzelnen flächenartigen Leiter teils durchsetzen, um dann auf tiefer gelegenen einzusenken. Die Zahl dieser durchsetzenden Verschiebungslinien wird durch den Übergriff der betreffenden Schicht angegeben.

Bei allen Untersuchungen ist indessen zu beachten, daß die gewählten fiktiven Leiter immer nur dann beibehalten werden können, wenn nach der gleichen Meßmethode gearbeitet wird. Für jede Untersuchungsart werden bestimmte Ersatzanordnungen zu wählen sein. Mit der Bestimmung der fiktiven Leiter und Dimensionen ist natürlich noch kein praktisch brauchbares Ergebnis erzielt. Vielmehr muß das so erhaltene Teilergebnis nun erst unter Bedachtnahme auf die weiteren geologisch-mineralogischen und sonstigen Bestimmungsstücke richtig gedeutet werden. Gerade hier geschehen aber nicht selten Fehler, die völlig unrichtige Endergebnisse verschulden, wenn es an der Zusammenarbeit mit dem Mineralogen und Geologen fehlt.

(Schluß folgt.)

# Kurze Originalmitteilungen.

**Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.**

## Elektronentemperaturen im negativen Glimmlicht.

In der Theorie der Glimmentladung [O. SCHERZER, Arch. Elektr. 33, 207 (1939), W. WEIZEL, R. ROMPE, M. SCHÖN, Z. Physik 113, 87 (1939)] tritt die Elektronentemperatur $T^-$ im negativen Glimmlicht (n. G.) als wichtige Größe auf. Offensichtlich zeigt jedoch bei kleinen Stromdichten und niederen Kathodenfällen die Energieverteilung der Elektronen im n. G. der Glimm- bzw. der Niedervoltentladung eine Abweichung von der Maxwellverteilung (M.V.) [s. auch K. G. EMELEUS und R. J. BALLANTINE, Physic. Rev. 50, 672 (1936) u. a. a. O.]. Erst bei höheren Kathodenfällen und größeren Trägerdichten im n. G. tritt ein Angleich an die M.V. ein. Erst hier kann man daher von einer einheitlichen Elektronentemperatur sprechen. Da aber gerade in diesem Gebiet anscheinend systematische Untersuchungen über die Größe von $T^-$ und deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen fehlen, werden anschließend Ergebnisse aus Sondenmessungen mitgeteilt, die in den Gasen $H_2$, He, Ne im Druckgebiet von 0,2—8 Torr, im Strombereich 0,2—10 $10^{-3}$ A/cm² und bei Kathodenanfällen zwischen 200 und 2000 Volt durchgeführt wurden. Die Untersuchungen erstreckten sich sowohl auf die gewöhnliche Glimmentladung mit ebener Kathode als auch auf die Hohlkathodenentladung, deren Strom- und Trägerdichte bei gleichem Kathodenfall bekanntlich mehr als 100mal so groß sein kann. Die verschiebbare Drahtsonde gestattete Beobachtungen in den verschiedenen Gebieten des Glimmlichts.

*Ergebnisse.* Die Elektronen haben in dem untersuchten Druck-, Strom- und Spannungsbereich bis auf wenige Ausnahmen M.V. Eindeutige Abweichung von der M.V. zeigte lediglich $H_2$ und He bei niedrigen Gasdrucken (s. Tabelle 1). Hier zeigt sich ein Defizit an langsamen Elektronen. Die Elektronentemperatur ist für die untersuchten Gase annähernd gleich und beträgt bei reinen Verhältnissen etwa 80000° abs. = 10,3 e-Volt.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich eine geringfügige Abhängigkeit von $T^-$ von den Versuchsbedingungen. Die *Stromabhängigkeit* ist, wie von vornherein zu erwarten, unbedeutend und nur in Ne und bei gewöhnlicher Glimmentladung eindeutig zu beobachten. Bei $p = 1$ Torr nimmt hier $T^-$ beispielsweise zu von 65000° bei $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ A/cm² auf 89000° bei etwa $6 \cdot 10^{-3}$ A/cm². Vermutlich rühren auch die durchschnittlich um etwa 5% höheren $T^-$-Werte der Hohlkathodenentladung her von der hier größeren Trägerdichte im n. G. Der *Kathodenfall* hat innerhalb der beobachteten Grenzen offensichtlich keinen Einfluß auf $T^-$. Die *Druckabhängigkeit* im negativen Glimmlicht ist kleiner, als sie in der positiven Säule gemessen wurde. Nur in Ne konnte ein merklicher Druckeffekt beobachtet werden. Diese Abhängigkeit ist reell, da sie mehrfach in verschiedener Druckfolge beobachtet wurde.

In Tabelle 1 sind die $T^-$-Werte der Hohlkathodenentladung für die Stromdichte $5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² dargestellt. Die maximale Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert war in Ne < 3%, in He und $H_2$ < 6%. * bedeutet, daß hier die erwähnte Abweichung von der M.V. vorhanden ist.

Sondenmessungen in den verschiedenen Gebieten des Glimmlichtes ergaben weitgehend konstantes $T^-$.

Tabelle 1. Elektronentemperaturen in 1000° abs. im negativen Glimmlicht bei verschiedenen Gasdrucken.

| Gas | $p_{Torr}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 8 |
| $H_2$ | 70* | 80* | 84 | 78 | 85 | — |
| He | — | 90* | 90 | 81 | 91 | 73 |
| Ne | 98 | 92 | 84 | 60 | 56 | — |

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, den 5. Juni 1940.

HEINZ FISCHER. KARL WERNER.

## Nomenklaturvorschlag im Gebiet der Peptide.

Der vor 10 Jahren gemachte Vorschlag [B. HELFERICH, E. BOHM und S. WINKLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 991 (1930)], die kristallisierten und aus einigen wenigen Monosen zusammengesetzten Zucker als „Oligo-saccharide" zu kennzeichnen, hat sich, da er offenbar einem Bedürfnis entsprach, recht allgemein durchgesetzt. Im Anschluß an Arbeiten, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, scheint es uns brauchbar und nützlich, für die Peptide eine ähnliche Nomenklatur einzuführen: Danach sollen unter *„Oligo-peptiden"* diejenigen künstlichen oder natürlichen Substanzen verstanden werden, die sich aus einigen wenigen peptidartig verknüpften Aminosäuren zusammensetzen. Eine scharfe Trennungsgrenze gegenüber den „Polypeptiden" scheint uns dabei, zumindestens zunächst, nicht notwendig. Di-, Tri- und Tetrapeptide, damit also auch z. B. das Glutathion, wären aber sicher zu den „Oligo-peptiden" zu rechnen. Die vorgeschlagene Nomenklatur scheint uns nicht nur für die Systematik der Peptide, sondern auch im Hinblick auf die peptidspaltenden Fermente nützlich zu sein.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität, den 6. Juni 1940.

BURCKHARDT HELFERICH. HORST GRÜNERT.

## Über den Abbau des d-Histidins beim Meerschweinchen.

Wie wir in früheren Untersuchungen eindeutig beweisen konnten[1]), läßt sich der unnatürliche Antipode des Arginins durch Erhöhung der Enzymkonzentration durch natürliche Leber-Arginase abbauen. In unseren bisherigen analogen Versuchen, die den Abbau der unnatürlichen Modifikation des Histidins durch die gleichfalls in der Leber vorkommende Histidase betreffen, die der eine von uns (E.) in diesem Organ gefunden hatte, gelang es bisher nicht, eine enzymatische d-Histidinspaltung zu erzielen. Einer Erhöhung der Histidasekonzentration stellen sich große technische Schwierigkeiten in den Weg, da es uns trotz zahlreicher Versuche noch nicht gelungen ist, dieses Enzym in gereinigtem, konzentriertem Zustand darzustellen. Bei allen Reinigungsversuchen tritt eine schnelle Inaktivierung der Histidase ein. Andererseits haben ABDERHALDEN und HANSON das Verhalten von l- und d-Histidin im Säuger-Organismus ausführlich untersucht[2]). Sie finden, daß der größte Teil des

parenteral zugeführten d-Histidins wiederum im Harn erscheint. Wir sind gegenwärtig mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt. Es müssen jedoch zuerst genaue Methoden ausgearbeitet werden, um das ausgeschiedene d-Histidin im Harn möglichst quantitativ wiederzugewinnen. Injiziert man Meerschweinchen mehrere Tage lang sterile d-Histidinlösungen subcutan, so kann man auf präparativem Wege sicher einen Teil dieser Aminosäure im Harn wieder darstellen. Die polarimetrische Bestimmung zeigt, daß es sich um reines d-Histidin handelt. In diesem Sinne bilden diese Untersuchungen, die noch mit exakten Methoden wiederholt werden müssen, eine Bestätigung der Angabe von ABDERHALDEN und HANSON. Da das Verfahren zur Isolierung des Histidins aus dem Harn keinesfalls quantitativ ist, können wir über die Menge des ausgeschiedenen Histidins keine Angaben machen. Es sei auch in diesem Zusammenhang erwähnt, daß die bisher angegebenen Verfahren zur Titration des Histidins von HANKE und KÖSSLER[3]), KAPELLER-ADLER[4]) und in neuerer Zeit von E. RACKER[5]) höchst unexakt sind. In der ausführlichen Mitteilung wird darüber berichtet.

In Untersuchungen unseres Institutes von W. BLOCH und H. PINÖSCH[6]) konnte nun eindeutig bewiesen werden, daß Meerschweinchen nach der Injektion von natürlichem l-Histidin eine deutliche Erhöhung des Histamingehaltes in der Lunge aufweisen. Wir haben diese Untersuchungen neuerdings wiederholt und finden, daß der Gesamtgehalt des Lungenhistamins in den von uns untersuchten Meerschweinchen normalerweise 20—30 γ beträgt. Injiziert man solchen Meerschweinchen pro 100 g Tier etwa 0,1 g einer neutralen l-Histidinlösung und tötet die Tiere 5 Stunden nach der Injektion, so finden wir nach der von uns benützten Auswertungsmethode (s. BLOCH und PINÖSCH l. c.) eine Erhöhung des Gesamthistamingehalts der Lunge auf 120 bis 140 γ. Andere Stoffe und Aminosäuren erzeugen keine solche Erhöhung des Histamingehalts. Diese von uns gemachten Beobachtungen werden nun durch die Entdeckung der Histidindecarboxylase in der Niere von P. HOLTZ und von WERLE[7]) erklärt. Wie WERLE angibt, ist die von ihm untersuchte Histidindecarboxylase optisch spezifisch eingestellt, sie decarboxyliert nur das natürliche l-Histidin. ABDERHALDEN und HANSON (l. c.) haben nun versucht, durch wiederholte Verabreichung von unnatürlichem Histidin eine Abwehrferment-Reaktion auszulösen, die sich dadurch zu erkennen geben sollte, daß nun das mit d-Histidin längere Zeit behandelte Tier befähigt ist, den unnatürlichen Antipoden abzubauen. In ihrer Mitteilung erwähnen die genannten Autoren, daß dieses Ziel nicht erreicht werden konnte. Wir haben nun Meerschweinchen während verschiedener Zeitperioden größere Mengen von d-Histidin subcutan verabreicht und untersucht, ob nicht bei länger dauernder Verabreichung dieser unnatürlichen Aminosäure eine Anreicherung an Histamin in den Lungen erzielt werden könnte. Bevor wir auf das Ergebnis eingehen, sei hier noch in kurzen Zügen die Methode, wie sie schon BLOCH und PINÖSCH in unserem Institut anwandten, im Prinzip erwähnt: 5 Stunden nach der letzten Injektion wird die herauspräparierte Lunge mit der 10fachen Menge 70proz. Methylalkohols im Eisschrank extrahiert; nach ungefähr 16 Stunden wird der Methylalkohol verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und diese Lösung am überlebenden Meerschweinchendarm auf ihren Histamingehalt ausgewertet, wobei immer die typische Kontraktion durch vor- und nachherige Gaben von reinen Histaminlösungen blockiert wird. In der folgenden Tabelle sind nun die Gesamtmengen des verabreichten l- bzw. d-Histidins angegeben, welche während einer bestimmten Zeitperiode den Tieren in 1—2tägigen Intervallen injiziert wurden. Es handelt sich natürlich um ganz unphysiologisch hohe Mengen, die wir absichtlich verabreichten, um eine möglichst starke Abwehrreaktion auszulösen.

5 normale Meerschweinchen ergeben einen durchschnittlichen Totalgehalt der Lunge von 20—30 γ Histamin.

4 Meerschweinchen erhalten eine einmalige Injektion 0,1 g l-Histidin pro 100 g Körpergewicht und ergeben 5 Stunden nach der Injektion einen durchschnittlichen Gehalt von 120—140 γ Histamin, womit die Angaben von BLOCH und PINÖSCH bestätigt werden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, scheint nun eine ein- bis zweimalige Injektion von im ganzen 1—2 g d-Histidin bei 7 Tieren keine wirklich eindeutige Erhöhung des

| *Normal-Meerschweinchen:* | *γ-Histamin in Lunge* |
|---|---|
| 1. | 20 γ |
| 2. | 20 γ |
| 3. | 20 γ |
| 4. | 30 γ |
| 5. | 30 γ |
| Meerschweinchen mit 0,1 g *l-Histidin auf 100 g Körp.* | |
| 1. | 133 γ |
| 2. | 133 γ |
| 3. | 120 γ |
| 4. | 140 γ |
| *d-Histidin:* | |
| 1. 0,3 g einmal injiziert | 33 γ |
| 2. 0,7 g „ „ | 40 γ |
| 3. 1,2 g „ „ | 40 γ |
| 4. 2,0 g in 2 Tagen injiziert | 30 γ |
| 5. 2,0 g in 2 „ „ | 40 γ |
| 6. 2,0 g in 2 „ „ | 40 γ |
| 7. 2,0 g in 2 „ „ | 40 γ |
| 8. 2,5 g in 7 „ „ | 50 γ |
| 9. 4,0 g in 7 „ „ | 133 γ |
| 10. 4,0 g in 7 „ „ | 80 γ |
| 11. 4,0 g in 7 „ „ | 100 γ |
| 12. 4,0 g in 13 „ „ | 50 γ |
| 13. 4,0 g in 13 „ „ | 100 γ |

Histamingehalts bewirkt zu haben, indem nur Werte von 33—40 γ erhalten wurden.

2 Tiere erhalten in einer 7-Tage-Periode im ganzen je 2,5 g d-Histidin. Hier konnte tatsächlich bei einem Tier eine Erhöhung bis zu 50 γ festgestellt werden.

3 weitere Tiere erhalten während 7 Tagen im ganzen je 4 g d-Histidin und ergaben eindeutig eine starke Erhöhung auf 80—133 γ Histamin.

2 Tiere erhielten während 13 Tagen je 4 g d-Histidin und gaben Werte von 50 bzw. 100 γ Histamin pro Lunge.

Es scheint also zuzutreffen, daß eine länger dauernde Überschwemmung des Meerschweinchenorganismus mit d-Histidin tatsächlich eine spurenweise Decarboxylierung dieser unnatürlichen Aminosäure hervorrufen kann. Die einfachste Annahme wäre dementsprechend die, daß im Sinne der ABDERHALDENschen Theorie der Abwehrfermente die von HOLTZ und WERLE in der Niere entdeckte Histidindecarboxylase sich auf die Decarboxylierung des unnatürlichen Antipoden umstellt. Ob sonst ein Abbau des d-Histidins wirklich nicht stattfindet, müssen erst genaue quantitative Bestimmungen des ausgeschiedenen Histidins ergeben. Wird die ausführliche Prüfung dieser Frage, mit der wir gegenwärtig beschäftigt sind, diese vorliegenden Ergebnisse in eindeutiger Weise bestätigen, so erscheint uns dieses Resultat im Hinblick auf die von KÖGL und ERXLEBEN[8]) aufgeworfene Frage des Tumorproblems von großer Bedeutung. Eine ausführliche Mitteilung über diese Versuche wird zur gegebenen Zeit in Hoppe-Seylers Z. erscheinen.

Basel, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, den 7. Juni 1940.

S. EDLBACHER. M. SIMON. M. BECKER.

---

[1]) Hoppe-Seylers Z. **242**, 253 (1936).
[2]) Z. Fermentf. **15**, 274 (1937).
[3]) J. of biol. Chem. **43**, 543 (1920).
[4]) Biochem. Z. **298**, 206 (1938), daselbst weitere Literatur.
[5]) Biochemic. J. **34**, 89 (1940).
[6]) Hoppe-Seylers Z. **239**, 236 (1936).
[7]) Biochem. Z. **304**, 201 (1939).
[8]) Hoppe-Seylers Z. **264**, 220 (1940).

## Radikalcharakter und Parawasserstoff-Umwandlung.

In Verbindungen, die zwischen zwei Biphenylmethylengruppen ein System konjugierter aliphatischer und aromatischer Doppelbindungen aufweisen (z. B. I, II, III), wird nach B. EISTERT[1]) Mesomerie angenommen zwischen einer symmetrischen, chinoiden Grenzform und zwei zwitterionischen Grenzformen mit entgegengesetzt geladenen Methyl-Kohlenstoffatomen. Echte Biradikalformen, in denen sich bei jedem der Methyl-Kohlenstoffatome oder doch in jeder der Biphenylmethylgruppen ein unpaares Valenzelektron aufhielte, werden durch den Befund von E. MÜLLER[2]) ausgeschlossen, daß alle chinoid formulierbaren derartigen Stoffe diamagnetisch sind.

Diese Ausschließung setzt voraus, worauf MÜLLER mehrfach ausdrücklich hinwies, daß keine andere Form der Spinkompensation zwischen zwei Elektronen in der gleichen Molekel möglich ist als die gewöhnliche chemische Bindung. Nun haben vor kurzem SCHWAB und AGLIARDI[3]) nachgewiesen, daß der diamagnetische TSCHITSCHIBABINsche Kohlenwasserstoff (II), der als ein Beispiel der MÜLLERschen Regel diente, Parawasserstoff mit einer Geschwindigkeit umwandelt, die einem Beitrag von 10% der echten biradikalischen Grenzform zum mesomeren Gesamtzustand entspricht. Hiermit war erstmals ein Unterschied zwischen der magnetischen Methode (Gesamtmoment der Molekel) und der Parawasserstoffmethode (Feld der einzelnen Valenzstellen) festgestellt worden. Dieser Befund setzte zur weiteren Auswertung noch eine Bestätigung voraus, die jetzt vorliegt.

G. WITTIG und U. POCKELS stellten uns dankenswerterweise eine hinreichende Menge des Dichlorids des Kohlenwasserstoffs III zur Verfügung (Smp. 224—225,5°; Cl: 99,6% d. Th.) [vgl. WITTIG und WIEMER[4])]. Nach einigen Vorversuchen wogen wir davon 1,3 g in den Reaktionskolben von SCHWAB, SCHWAB-AGALLIDIS und AGLIARDI[5]) ein und setzten das Chlorid in ungefähr 100 ccm siedendem Benzol 30 Minuten mit „molekularem" Silber im Dunklen um und führten die erhaltene, tief rotviolette Lösung in die Birne der Parawasserstoff-Apparatur [SCHWAB und AGALLIDIS[6])] über. 102,3 ccm dieser Lösung wandelten innerhalb 19,5 Stunden einen Parawasserstoff, der sich vom Normalwasserstoff im Widerstand des Meßdrahts um 123 Ohm unterschied, bis zu einem Unterschied von nur noch 81 Ohm um.

Das entspricht einer Umwandlungskonstante

$$k = 0{,}93 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-2}\ \text{Std.}^{-1}$$

und, umgerechnet auf den gelösten Wasserstoff mit der Löslichkeit $\beta_{20}^{\circ} = 0{,}073$

und dem Gefäßvolumen

$$v_B = 180\ \text{ccm}:$$

$$ac + b = 10{,}6 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{Std.}^{-1}\ \text{(vgl. Fußnote 6)}.$$

Nach Abzug der Umwandlung des Benzols,

$$b = 4{,}16 \cdot 10^{-2}\ \text{Std.}^{-1}\ \text{(vgl. Fußnote 6)},$$

verbleibt: $ac = 6{,}4 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{Std.}^{-1}$.

Mit der spezifischen Umwandlungskonstante für Biradikale[6, 8]) $a = 5{,}2 \cdot 10^{-2}\ \text{Std.}^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1} \cdot \text{Liter}$

ergibt sich eine Konzentration an freiem Biradikal von

$$c_{Bir} = 1{,}25 \pm 0{,}06\ \text{mMol/Liter}.$$

Die Konzentration des insgesamt vorhandenen Kohlenwasserstoffs wurde durch Titration mit benzolischer Bromlösung bis zur Entfärbung in Wasserstoffatmosphäre und Rücktitration eines geringen Bromüberschusses mit KJ und $S_2O_3$" bestimmt. Die Umsetzung verläuft momentan und lieferte einen Wert von

$$c_{KW} = 5{,}57\ \text{mMol/Liter}.$$

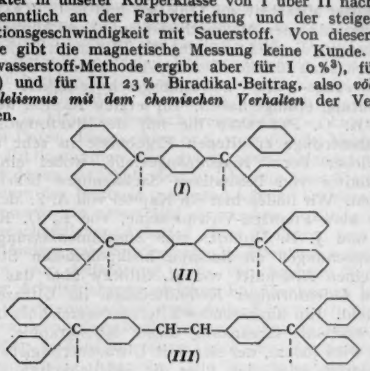
Es ergibt sich also, daß zu dem Zustand der Verbindung III

$$c_{Rad}/c_{KW} = 22{,}5 \pm 2\%$$

freies Biradikal beitragen.

Da III auch chinoid formulierbar ist, ist nach der MÜLLERschen Regel auch hier sicher Diamagnetismus zu erwarten; immerhin wäre es wünschenswert, wenn auch diese Verbindung magnetisch in Lösung untersucht würde.

Nach WITTIG und KLEIN[7]) nimmt der chemische Radikalcharakter in unserer Körperklasse von I über II nach III zu, kenntlich an der Farbvertiefung und der steigenden Reaktionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff. Von dieser Zunahme gibt die magnetische Messung keine Kunde. Die Parawasserstoff-Methode ergibt aber für I 0%[3]), für II 10%[3]) und für III 23% Biradikal-Beitrag, also *völligen Parallelismus mit dem chemischen Verhalten* der Verbindungen.




Hiermit ist also gezeigt, daß tatsächlich ein Mechanismus der Spinkompensation von Valenzelektronen existiert, der zwar zu äußerem Diamagnetismus führt, aber den einzelnen Valenzstellen in einer mehr oder weniger intensiv bemerkbaren Grenzform ihren chemischen Charakter als freie Radikale und ihre Fähigkeit, Parawasserstoff umzuwandeln, beläßt.

MÜLLER[2]) schlägt vor, den Begriff des Biradikals den paramagnetischen Verbindungen vorzubehalten. Wenn aber der Ausdruck „Radikal", wie ursprünglich und allgemein beabsichtigt, etwas mit der chemischen Natur der Stoffe zu tun haben soll, ist es jetzt wohl zweckmäßiger, die Parawasserstoff-Umwandlung als Kriterium der Radikalnatur anzusprechen.

Athen, Abt. f. Anorg., Physik. und Katalyt. Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", Piräus-Drapetsona, den 8. Juni 1940.

GEORG-MARIA SCHWAB. ELLY SCHWAB-AGALLIDIS.

[1]) B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2393 (1936).
[2]) Z. B. E. MÜLLER u. W. BUNGE, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2164 (1936).
[3]) G.-M. SCHWAB u. N. AGLIARDI, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 95 (1940).
[4]) G. WITTIG u. WIEMER, Liebigs Ann. 483, 144 (1930).
[5]) G.-M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS u. N. AGLIARDI, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 279 (1940).
[6]) G.-M. SCHWAB u. E. AGALLIDIS, Z. physik. Chem. B 41, 59 (1938).
[7]) G. WITTIG u. A. KLEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2087 (1936).

## Besprechungen.

SVEDBERG, THE und KAI O. PEDERSEN, **Die Ultrazentrifuge.** Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. (Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen. Unter Mitwirkung von Fachgenossen hrsg. von WOLFGANG OSTWALD. Bd. VII.) Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940. XII, 433 S. und 154 Abbild. 16 cm × 24 cm. Preis brosch. RM 35.—, geb. RM 37.—.

In dieser seit langem erwarteten Monographie legen THE SVEDBERG und sein langjähriger Mitarbeiter K. O. PEDERSEN in umfassender Weise die Erfahrungen nieder, die in einem Zeitraum von über 15 Jahren bei der Entwicklung der Ultrazentrifuge gewonnen wurden. Die SVEDBERGsche Ultrazentrifuge hat ihre Bedeutung als wichtiges Forschungsmittel der Kolloidchemie bewiesen. Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Instrumentes sind jedoch bei weitem noch nicht erschöpft. Die wichtigste Aufgabe dieses Buches wird es daher sein, zu weiterem Einsatz der Ultrazentrifuge Anregungen zu geben. Zahlreiche Probleme aus den verschiedensten Gebieten der Chemie werden sich bereits mit ziemlich einfachen Zentrifugentypen, die mit elektrischem oder Druckluftantrieb ausgerüstet sind, lösen lassen. Der allgemeinen Anwendung der Hochleistungszentrifuge mit Ölantrieb stehen wohl zur Zeit noch die Kostspieligkeit und die Schwierigkeit der Konstruktion entgegen.

Im 1. Teil des Bandes erläutert SVEDBERG die theoretischen Grundlagen der Sedimentation und schildert in eindringlicher Weise die Konstruktion und

Handhabung der verschiedenen von ihm entwickelten Formen der Ultrazentrifuge. Das Kapitel wird ergänzt durch einen Abschnitt von J. H. BAUER und E. G. PICKELS über die Ultrazentrifuge mit Luftturbinenantrieb. Im folgenden Teil werden von K. O. PEDERSEN unter Mitarbeit von O. LAMM und E. O. KRAEMER die verschiedenen Meßmethoden und ihre Anwendung dargestellt, die nicht nur für die Ultrazentrifugierung, sondern auch für die Messung der elektrophoretischen Wanderungs- und Diffusionsgeschwindigkeit große Bedeutung erlangt haben. Im letzten Kapitel werden von K. O. PEDERSEN die mit der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge erhaltenen Ergebnisse in sehr übersichtlicher Form zusammengestellt, wobei einzelne Abschnitte von besonderen Sachkennern bearbeitet wurden. Wir finden hier ein Kapitel von A. S. MCFARLANE über Pflanzen-Virusproteine, von E. O. KRAEMER und J. B. NICHOLS eine Zusammenfassung der Untersuchungen an linearen hochpolymeren Stoffen und einen Abschnitt von R. SIGNER über das Verhalten fadenförmiger Kolloidteilchen im Ultrazentrifugalfeld. Ein umfassendes Literaturverzeichnis bildet eine wertvolle Ergänzung dieser Monographie. Das Buch wird jedem, der sich mit Ultrazentrifugierungen beschäftigt oder sich über die Möglichkeiten dieser wichtigen Untersuchungsmethode unterrichten will, hochwillkommen sein.

G. SCHRAMM, Berlin-Dahlem.

**Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken.** Hrsg. von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten der Siemens-Werke. Bd. XVIII, Heft 1—3. Berlin: Julius Springer 1939. Heft 1: IV, 119 S. und 80 Abbild. Preis brosch. RM 8.40; Heft 2: IV, 104 S. und 72 Abbild. Preis brosch. RM 7.20; Heft 3: VII, 150 S. und 61 Abbild. Preis brosch. RM 9.60. 19 cm × 27 cm.

Der jetzt vorliegende 18. Band der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken bringt auch dieses Jahr wieder in drei Heften eine Reihe wertvoller und interessanter Forschungsarbeiten von Mitarbeitern des Siemens-Konzerns aus den verschiedensten Gebieten von Physik und Technik.

Das erste Heft ist mit seinen 6 Beiträgen hauptsächlich der Starkstromtechnik gewidmet. Zunächst behandelt eine Arbeit von R. ELSNER: „Zur Theorie des schwingungsfreien Drehstromtransformators" sowohl theoretisch als auch experimentell eingehend die Möglichkeiten zum Bau schwingungsarmer bzw. schwingungsfreier Drehstromtransformatoren, wie sie heute von der Hochspannungstechnik aus Gründen der Gewittersicherheit verlangt werden. Eine vorwiegend theoretische Arbeit von F. REINHARDT: „Der Parallelbetrieb von Synchrongeneratoren mit Kraftmaschinenreglern konstanter Verzögerungszeit" befaßt sich mit der Stabilität parallel arbeitender Synchronmaschinensätze, deren Kraftmaschinenregler nur mittelbar mit einer gewissen Verzögerung arbeiten und bei denen gelegentlich durch angefachte Schwingungen Betriebsstörungen auftreten. Die Arbeit kommt zu dem Resultat, daß die Dämpfung den Reglereinfluß überwiegen muß, wenn die Reglerverzögerungszeit gewisse kritische Werte annimmt. In der folgenden Arbeit: „Das Belastungsschaubild des allgemeinen Transformators" gibt W. SCHEURING im allgemeinen gültige Verfahren zur Ermittlung des Stromschaubildes an, und zwar für den Fall, daß die sekundäre Impedanz des allgemeinen Transformators eine beliebige Funktion einer Veränderlichen, z. B. einer Schlüpfung ist. In einer Abhandlung von E. KÜBLER: „Stromrichterbelastung von Generatoren und Drehstromnetzen in vektorieller Darstellung" wird gezeigt, daß es mittels geeigneter vektorieller Darstellung möglich ist, die elektrische Beanspruchung der Dämpferwicklung von Generatoren mit Stromrichterbelastung summarisch zu übersehen, ohne dabei auf die einzelnen Oberwellen selbst einzugehen. Ebenso läßt sich die Spannungsverzerrung in Hochspannungsnetzen bei Resonanz mit Stromrichteroberwellen und deren Rückwirkung auf den Stromrichterbetrieb behandeln. Es folgt eine Arbeit von R. HOLM, H. P. FINK, F. GÜLDENPFENNIG und H. KÖRNER: „Über Verschleiß und Reibung in Schleifkontakten, besonders zwischen Kohlebürsten und Kupferringen", die sehr wertvolle Erkenntnisse über diese für die Praxis sehr wichtigen Vorgänge auf Grund ausgiebiger Messungen bringt. Es zeigt sich, daß der größte Teil des Bürsten-, Ring- und Kollektorverschleißes auf eine Verdampfung der Elektroden in dem bogenartigen Funken unter der Bürste beruht. Die Kleinheit des Verschleißes und ebenso die Reibung ist dabei durch Fremdschichten auf dem Ring bedingt, die selbst wieder durch die Atmosphäre und den Strom beeinflußt werden. Die letzte Arbeit in diesem ersten Heft: „Über den Entladeverzug in festen Isolierstoffen" von R. STRIEGEL bringt experimentell mit Hilfe des Kathodenstrahloszillographen durchgeführte Untersuchungen des Entladeverzugs an verschiedenen Isolierstoffen, wie Preßspan, Nitrocellulosefilm, Glimmer, Resistit, Porzellan und Glas in Luft bzw. Öl, sowohl im gleichförmigen als auch ungleichförmigen Feld.

Das zweite Heft enthält im ganzen 10 Einzelbeiträge. Die ersten vier Arbeiten von H. POLECK: „Ein neues Gleichstrommeßverfahren zur Bestimmung des Ortes eines alladrigen Isolationsfehlers", H. POLECK: „Eine neue Kapazitäts- und Verlustfaktormeßbrücke für Niederfrequenz mit Hand- und Selbstabgleich", L. MERZ und H. NIEPEL: „Messung kleiner Ströme und Spannungen und kleiner Längenänderungen mit dem bolometrischen Kompensator" und H. NEUMANN: „Magnetometer mit astatischen Systemen im homogenen Spulenfeld", behandeln wichtige und interessante Fragen der modernen Meßtechnik und beschreiben verschiedene neue Meßverfahren. Die nächsten 4 Arbeiten befassen sich mit verschiedenartigen physikalischen Problemen. R. STÖRMER berechnet in einer Arbeit: „Die Induktivität eines Siebkontaktes" die Größe der Induktivität, die an der sehr kleinen Berührungsstelle zweier Metallstücke (sog. Siebkontakt) infolge der Zusammendrängung der Stromlinien auftreten kann. „Zur korpuskularen Behandlungsweise des thermischen Rauschens elektrischer Widerstände" ist der Titel einer für den theoretischen Physiker sehr interessanten Arbeit von E. SPENKE. Als Modell des elektrischen Leiters wird dabei sowohl ein Elektronengas mit einheitlicher Geschwindigkeit und einheitlicher freier Weglänge als auch ein solches mit verteilter freier Weglänge und verteilten Geschwindigkeiten zugrunde gelegt. Die Frage der „Reibung von Nickel auf Nickel im Vakuum" ist der Gegenstand einer experimentellen Untersuchung von R. HOLM und B. KIRSCHSTEIN. Die Verff. messen die Größen der Ruhereibung und berechnen aus den Reibungszahlen eine Schubfestigkeit in der Berührungsfläche, die einige Male größer als die Kugeldruckhärte ist. H. KLARMANN berichtet in einem „Beitrag zum Gleichrichtungssinn an Halbleitern" über Leitfähigkeitsmessungen an Sinterkörpern aus verschiedenen Metalloxyden; seine Meßergebnisse bestätigen die von SCHOTTKY aufgestellte Regel für den Sinn der Gleichrichterwirkung. In der folgenden Arbeit behandelt A. BÜCHNER rechnerisch „Das Mischkörperproblem in

der Kondensatorentechnik", indem er die von LICHTENECKER und ROTHER angegebene Potenzformel auf Mischkörper mit mehr als zwei Komponenten und mit dielektrischen Verlusten ausdehnt. Die Experimente führen u. a. dazu, die Dielektrizitätskonstante und die dielektrischen Verluste von Papierfasern rückwärts aus Messungen an verschieden imprägnierten Papierkondensatoren zu bestimmen. Ebenfalls mit Isolierstoffen befaßt sich auch die letzte Arbeit im zweiten Heft: „Die titrimetrische Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Isolierstoffen" von W. NAGEL und E. BRANDENBURGER, in der ein neues Verfahren für den genannten Zweck angegeben und an den Stoffen Stryoflex, Benzylzellulose und Tran durchgeführt wird.

Dem dritten Heft, das 6 Beiträge aus den verschiedenen Gebieten der Physik enthält, geht voraus ein Nachruf auf den am 6. VIII. 1939 verstorbenen langjährigen wissenschaftlichen Mitarbeiter von Siemens, RICHARD SWINNE, der sich gerade um die Herausgabe der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken große Verdienste erworben hat. In einer sehr ausführlichen Arbeit: „Zur quantitativen Durchführung der Raumladungs- und Randschichttheorie der Kristallgleichrichter" geben W. SCHOTTKY und E. SPENKE erstmalig eine vollständige, wenn auch zunächst noch unter vereinfachten Annahmen durchgeführte Theorie der Kristallgleichrichter, zu denen sowohl die bekannten technischen Trockengleichrichter als auch die Spitzendetektoren gehören. Zugrunde gelegt wird dabei in Anlehnung an die Vorgänge der glühelektrischen Entladung die Annahme, daß in einer an eine geeignete Metallelektrode angrenzenden dünnen Schicht des kristallinen Halbleiters durch die Elektronenanziehung des Metalles bereits im stromlosen Zustand eine Elektronenverarmung entsteht. Diese wird durch den Stromdurchgang entweder verbreitert (Sperrichtung) oder zugeweht (Flußrichtung). Es gelingt mittels dieser Theorie, die Richtkonstanten der Trockengleichrichter zu berechnen und die Ursachen für die erwünschten und unerwünschten Eigenschaften der Gleichrichterkennlinien aufzudecken. Die nächsten drei Arbeiten behandeln Probleme der Gasentladung. G. MIERDEL berichtet über „Die Zündung langer positiver Säulen in Edelgasen und Quecksilberdampf". Die experimentell gefundenen Werte bestätigen eine früher aufgestellte Zündtheorie. Theoretisch befaßt sich mit der „Zündlinie von Stromrichtern und dem Einfluß des Gitterwiderstandes auf diesen" B. KIRSCHSTEIN. Und in einer Arbeit von M. STEENBECK: „Theoretische und experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Elektronenpartialdruckes in Niederdrucksäulen" wird eine experimentelle Bestätigung des Gesetzes von der Konstanz der Partialdrucksumme von Neutral- und Elektronengas gegeben. Es folgt eine Abhandlung von F. WALTER: „Kurzschlußströme und Nullpunktsverlagerung in dem elektrischen Drehstromnetz eines Lichtbogenofens". Abgeschlossen wird das letzte Heft mit einer Arbeit von H. POLECK: „Über die Entkopplung zweier Meßkreise, insbesondere bei Spannungswandlern." Diese Arbeit hat eine besondere Bedeutung in ihrer Anwendung bei Messungen am Spannungswandler, um z. B. voneinander unabhängige Meßkreise mit verschiedenen Fehlergrenzen herzustellen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der vorliegende Band eine reiche Fülle interessanter Arbeiten bringt, die alle Zeugnis davon ablegen, in welch starkem Maße die Großindustrie an der Forschung beteiligt ist. Die Ausstattung des Bandes ist, wie immer bei den im Verlage Julius Springer, Berlin, erscheinenden Werken, vorzüglich.

L. BERGMANN, Breslau.

LAMBRECHT, K. †, W. und A. QUENSTEDT, **Palaeontologi. Catalogus biobibliographicus.** (Fossilium Catalogus I: Animalia Pars 72.) Den Haag: W. Junk 1938. XXII, 495 S. 19 cm × 26 cm. Preis geh. RM 73.50.

Mit vorliegendem Werk gewinnen Palaeozoologie und Palaeobotanik ein ausgezeichnetes bibliographisches Hilfsmittel, das auch der Geologie und „Neo"-Zoologie und -Botanik in vielen Fällen wertvolle Dienste zu leisten berufen ist, solange diese nichts Vergleichbares besitzen. Das Werk enthält alphabetisch angeordnet die — fachwissenschaftlich wesentlichen — biographischen Daten, Biographien und, wo möglich, Nachweise von Bibliographien von gegen 3000 Palaeontologen, unter denen natürlich viele gleichzeitig über Tiere und Pflanzen der Jetztzeit gearbeitet haben. So bietet sich von nun an ein neuer Weg zur raschen Auffindung der wissenschaftlichen Arbeiten eines Biologen, von dem selbständige palaeontologische Veröffentlichungen vorliegen, zur Aufklärung, falls verschiedene Forscher seiner Arbeitsrichtung gleichen Familiennamen haben, zum Ausfindigmachen eines Autors hinter einem Artnamen, wenn die gewöhnlichen Quellen versagen, und daneben und nicht zuletzt auch für die Gewinnung biographischer Angaben. Die Zusammentragung des Materials ist mit ungewöhnlicher Hingabe an die Aufgabe erfolgt. Gilt dies schon von der ursprünglichen Fassung durch den im Winter 1935/36 verstorbenen Budapester Palaeontologen und Ornithologen K. LAMBRECHT, so in noch weit höherem Maße von den Vollendern des Werkes, W. QUENSTEDT und seiner Gattin, die es in 2jähriger Arbeit mit den Hilfsmitteln der Berliner Bibliotheken und Archive und durch keine Mühe scheuende persönliche Fühlungnahme in einzigartiger Weise ergänzten. Daß sich trotzdem nicht alle Lücken schließen ließen, und daß zudem die für die Auswahl einmal angenommenen Richtlinien streng befolgt werden mußten, was gelegentlich zur Nichtaufnahme dieses oder jenes hier erwarteten Forschers — z. B. G. C. J. VOSMAERS — führte, bedarf kaum der Erwähnung. Möge das Buch, mit dem sich alle an seinem Zustandekommen Beteiligten ein bleibendes Verdienst erwarben, als einzigartiges Nachschlagewerk möglichst bald seinen Platz in allen in Betracht kommenden Instituts- und sonstigen Büchereien einnehmen.

W. ARNDT, Berlin.

BERTSCH, KARL, **Geschichte des deutschen Waldes.** Jena: Gustav Fischer 1940. V, 120 S. und 89 Abbild. 16 cm × 24 cm. Preis geh. RM 5.—, geb. RM 6.50.

Dieser erheblich erweiterte Abdruck des Buches „Der deutsche Wald im Wechsel der Zeiten" (1935) ist ausgezeichnet geeignet, weiteren Kreisen einen Einblick in die Ergebnisse der neueren Arbeiten zur Waldgeschichte Mitteleuropas zu geben, die sich in erster Linie auf die pollenanalytische Untersuchung von Torfmooren gründen. Verf. geht dabei von seinen eigenen Befunden in Schwaben aus, um dann die bei aller Verschiedenheit doch übereinstimmenden Züge der Waldgeschichte im deutschen Raum aufzuzeigen. Dabei handelt es sich durchweg nur um die Veränderungen seit dem letzten Rückgang der Gletscher der Eiszeit, denn von einer klaren Erfassung älterer Abschnitte sind wir noch weit entfernt. Das gilt schon von den Zwischeneiszeiten, vom Tertiär ganz zu schweigen. Durch die Aufsätze von FIRBAS sind die Leser der Naturwissenschaften über das Gebiet gut unterrichtet und wissen, daß es da auch sonst noch manche Dinge gibt, die verschiedener Auslegung zugänglich sind, selbst hinsichtlich der Methodik, was dann aber die Deutung beeinflußt. Im einzelnen wird das Verhalten

der Baumarten unseres Waldes betrachtet, die, aus verschiedenen eiszeitlichen Zufluchtstätten kommend, in bestimmter Folge, aber keineswegs überall gleichzeitig das vom Eise frei gewordene Gebiet besiedelten. Zahlreiche Verbreitungskarten erläutern diesen Abschnitt. Die Ursachen der Pflanzenwanderungen sieht BERTSCH in klimatischen Veränderungen, was ernstlich heute wohl kaum noch bestritten wird. Dagegen mußte die ursprüngliche Viergliederung der Nacheiszeit aufgegeben werden. Nur Wärmezunahme im älteren Abschnitt, ihre Abnahme im zweiten Teil und der Übergang vom Land- zum Seeklima läßt sich erkennen. Ganz neu ist das Kapitel 4, in dem, wie es schon von anderer Seite versucht worden ist, Waldkarten für die verschiedenen Abschnitte der Vorgeschichte gegeben werden. Wie diese Wald- und Klimaveränderungen die Ausbreitung des vorgeschichtlichen Menschen beeinflußt haben mögen, wird im Schlußteil dargestellt.

R. KRÄUSEL, Frankfurt a. M.

KÜNKEL, FRITZ, **Das Wir.** Die Grundbegriffe der Wir-Psychologie. Schwerin (Meckl.): Friedrich Bahn 1939. 139 S. 13 cm × 20 cm. Preis brosch. RM 2.80, geb. RM 3.80.

Der Verf. gibt seine aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannten Grundanschauungen in einer für einen weiten Kreis bestimmten, ansprechenden und möglichst gegenwartsnahen Form. Unter den psychologischen und vor allem psychotherapeutischen Schriftstellern, die einen wertvollen Kerngehalt der ADLERschen Individualpsychologie anerkennen und unter Überwindung ihrer Einseitigkeit auszubauen suchen, hat er stets am entschiedensten die „Sachgerichtetheit" — oder wie er jetzt durchgängig sagt: die „Wirhaftigkeit" — als Entwicklungsziel des Menschen gegenüber der „Ichhaftigkeit" als der Grundlage seiner Fehlentwicklungen hervorgehoben.

Wie die Tierpsychologie die Artgebundenheit und -bezogenheit der eigentlichen „Instinkttätigkeiten" herausstellt, so betont KÜNKEL den „Wir"-Charakter der „instinktiven" Handlung beim Menschen. Wie im Gruppenzusammenhang ursprünglicher Völker, so soll auch heute noch bei Mutter und Kind zunächst ein Ur-Wir gegeben sein, aus dem heraus beide gewissermaßen gemeinsam, wie ein einziger Organismus, reagieren und handeln. Durch die Ichhaftigkeit, die der Mutter wie allen Erwachsenen (erworben) anhaftet, setzt im Erziehungsvorgang notwendig irgendwann ein „Wir-Bruch" ein. Das Kind verliert in einem schweren Enttäuschungserlebnis das Vertrauen auf die Verläßlichkeit der Erwachsenen und wird nun selbst ichhaft. Die Erwachsenen werden jetzt für das aus der Geborgenheit des „Wir" herausgerissene Kind zu übersteigert erlebten Bedrängern, zu „schwarzen Riesen", oder zu ebenso übersteigert erlebten Tröstern und Helfern, zu „weißen Riesen", von denen letztere aber auf die Dauer nie den ichhaften Ansprüchen des Kindes genügen können und so auch zu schwarzen Riesen werden. Die Angst vor den schwarzen Riesen ist die nicht mehr austilgbare „menschliche Ur-Angst", die mit der Färbung der weiteren Erlebnisse die ganze innere Entwicklung mitbestimmt. Je nach dem Verhältnis übermäßiger Härte oder Weichheit der Umgebung gegenüber dem Kind, und überlegener oder unterlegener Lebendigkeit des Kindes gegenüber der Vitalität der Erzieher werden KÜNKELS bekannte 4 Typen verkrampfter Ichhaftigkeit („Heimchen", „Star", „Nero", „Tölpel") abgeleitet und unter Berücksichtigung ihrer Verbindungsformen ihr typisches Schicksal und die in ihm auftretenden psychischen Gesetzmäßigkeiten sowie die sich ergebenden nervösen Entartungsformen aufgezeigt.

An diese Erörterung der charakterlichen Entwicklungsgefahren schließt KÜNKEL im letzten Teil seiner Schrift („Das Reifende Wir") die Folgerung für den hieraus sich ergebenden Erziehungsweg: nur durch bewußtes Zurückfinden zum „Wir", durch Unterordnung des Ich unter ein solches Wir, kann die schöpferische Tat erzeugt werden, die nur von einem Wir auszugehen vermag und die allein zur Heilung jener Erziehungsschäden und damit zur wirgebundenen „Persönlichkeit" führt. Ehe und Familie wie Volk sind Gruppen eines „Reifenden Wir"; nur so vermag Kultur und Sittlichkeit zu bestehen.

Der Verf. sucht naheliegenden Einwänden zu begegnen durch die vorausgeschickte Versicherung, die Wir-Psychologie sei „nur eine Betrachtungsweise des seelischen Geschehens, die durchaus einer Ergänzung durch andere Betrachtungsweisen bedarf". Die frühere Voraussetzung von der allein ausschlaggebenden Bedeutung der Umwelt-Wirkung wird nicht mehr verfochten; KÜNKEL erkennt gelegentlich die früher geleugnete Macht der Vererbung im Bereich des Seelischen und ihre Bedeutung für die verschiedene Reaktionsweise verschiedener Menschentypen grundsätzlich an. Seine frühere Einstellung schimmert aber noch vielfach durch, so wenn etwa (S. 38) im Grunde versucht wird, den schizothym-zyklothymen Temperamentgegensatz und andere mit großer Wahrscheinlichkeit ererbte Reaktionsunterschiede auf „Erwerbung" durch bestimmte Erfahrungen allein zurückzuführen. Die Synthese seiner Theorie mit anderen, gesicherten Beständen der Psychologie und Anthropologie wird als berechtigt anerkannt, aber nicht vollzogen. Bei KÜNKEL durchdringen sich eine empirisch-analysierende und eine metaphysisch-spekulierende Einstellung, deren saubere Trennung zur Klärung der wissenschaftlichen wie der erzieherischen Bedeutung seiner Lehren notwendig ist. Neben seinen psychologischen Beobachtungen und Deutungen und guten Erziehungsratschlägen steht eine starre Theorie, deren Grundlagen (z. B. die echte Wirhaftigkeit beim Kleinkind, die Entstehung der Ichhaftigkeit aus dem Wir-Bruch und dessen entscheidende Bedeutung für die gesamte weitere Charakterentwicklung) als allgemein gegebene nicht gesichert sind. Durch eine klare Unterscheidung der vererbungsmäßig bestimmten (vor allem rassischen und konstitutionellen) Reaktionsspielräume und der in ihrem Rahmen sich abspielenden (vom Verf. allein beschriebenen) Wechselbeziehungen zwischen Umwelt und Innenwelt wird vor allem der Erzieher, der ohne den Glauben an die Bedeutung des Wir zur Ausbildung und Eingliederung des Ich gar nicht denkbar ist, bei KÜNKEL wertvolle psychologische Hinweise und Hilfen finden. Diese Ergänzung und Einschränkung seiner theoretischen Ausführungen muß aber wirklich vollzogen werden.

E. UNGERER, Karlsruhe.

## Berichtigung

zu der kurzen Originalmitteilung von T. KUBO „Bemerkungen zur SAUTERschen Aufnahme von natürlicher Cellulose", Naturwiss. 27, 857 (1939).

Die Unterschrift zu Fig. 1 muß heißen: „Äquatordiagramme von natürlicher Ramie mit Chromstrahlung."

Die Unterschrift zu Fig. 4 muß heißen: „Röntgenspektrallinien, oben von sauberer, unten von geschmierter Chromantikathode."

In Fig. 4 ist die obere Teilfigur mit a), die untere mit b) zu bezeichnen.

S. 857, rechte Spalte, 3. Zeile von unten sind die beiden ersten Zahlen (6,08 und 5,33) zu streichen.

S. 858, linke Spalte, erste Textzeile nach Fig. 4 muß es statt Fig. 4 heißen: Fig. 4a.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÖRRERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.